



ESCUELA UNIVERSITARIA DE  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL  
DE ZARAGOZA



# **PROYECTO FIN DE CARRERA**

## **PROCESADO, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE FIBRAS CERÁMICAS EUTÉCTICAS $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{EuAlO}_3$**



**ALUMNO: MARIO AYLAGAS GADEA**  
**ESPECIALIDAD: MECÁNICA**  
**DIRECTORAS: PATRICIA B. OLIETE TERRAZ**  
**M. CRISTINA MESA CAPAPÉ**  
**CONVOCATORIA: SEPTIEMBRE 2010**

# **DOCUMENTO:**

# **MEMORIA**

# ÍNDICE

CAPÍTULO 0: INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 1: MEMORIA DESCRIPTIVA .....	2
<b>1.1.- Objetivo del proyecto</b> .....	2
<b>1.2.- Justificación del proyecto</b> .....	2
<b>1.3.- Normativa</b> .....	2
<b>1.4.- Antecedentes</b> .....	3
<b>1.5.- Descripción detallada</b> .....	4
1.5.1.- MATERIAL EN ESTUDIO (Eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EuAlO}_3$ ) .....	4
1.5.2.- PROCESADO DE LAS MUESTRAS .....	8
<i>1.5.2.1.- Preparación del material</i> .....	8
<i>1.5.2.2.- Conformación</i> .....	9
<i>1.5.2.3.- Sinterizado</i> .....	10
<i>1.5.2.4.- Solidificación direccional por láser</i> .....	11
<i>1.5.2.5.- Preparación de las muestras</i> .....	17
1.5.3.- OBSERVACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS .....	23
<i>1.5.3.1.- Observación directa a simple vista</i> .....	23
<i>1.5.3.2.- Observación a través del microscopio electrónico</i> .....	23
1.5.3.2.1.- RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	24
1.5.3.2.2.- CONCLUSIONES GENERALES .....	42
1.5.4.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS FIBRAS ....	43
<i>1.5.4.1.- Resistencia a la flexión</i> .....	43
1.5.4.1.1.- RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	45
<b>1.6.- Resumen y conclusiones</b> .....	49
CAPÍTULO 2: BIBLIOGRAFÍA, REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS .....	50
<b>2.1.- Bibliografía y referencias</b> .....	50
<b>2.2.- Agradecimientos</b> .....	51

## **CAPÍTULO 0: INTRODUCCIÓN**

Actualmente nos encontramos en lo que el premio Nobel de física en 1937, Sir George Thomson, denominó la Edad de los Materiales en una clara alusión a la búsqueda de nuevos y avanzados materiales que han provocado una auténtica revolución industrial, irrumpiendo además en la vida cotidiana dando lugar al desarrollo y a la mejora de la calidad de vida.

En las últimas seis décadas, en esta búsqueda de nuevos materiales, se ha producido un desarrollo explosivo del estudio de materiales compuestos eutécticos. Muchos estudios de la solidificación eutéctica proporcionaron una comprensión básica de las características de estos materiales y una clasificación de varios tipos de microestructura.

Por sus altos puntos de fusión y su inherente estabilidad térmica y microestructural en ambientes oxidantes a altas temperaturas, se puso especial atención hacia varios eutécticos cerámicos. Esta generación de cerámicas avanzadas presentan unos niveles de prestaciones elevados como gran dureza, resistencia al desgaste y a la abrasión, densidades medias, alta resistencia a la oxidación y corrosión, así como a las altas temperaturas. Estas propiedades se deben fundamentalmente a la fuerza de sus enlaces, a la propia estructura cristalina y al control de la microestructura y de la composición durante el proceso de síntesis.

En el campo de los materiales estructurales, los óxidos cerámicos eutécticos solidificados direccionalmente aparecen como candidatos potenciales para aplicaciones termomecánicas futuras a muy altas temperaturas. Estos compuestos cerámicos eutécticos presentan una resistencia a la flexión constante a elevadas temperaturas y por su buena resistencia al desgaste se puede considerar su aplicación en turbinas de gas y en aletas de turbinas no refrigeradas de sistemas generadores de potencia. Los requisitos futuros de energía imponen la necesidad de desarrollar materiales estructurales ultraresistentes que dispongan de excelentes propiedades mecánicas (resistencia al desgaste, a la fractura y a la tensión) a temperaturas superiores a 1500 °C.

Por ello, para comprender la estructura y las propiedades mecánicas de estos materiales eutécticos es necesaria una investigación sistemática.

## **CAPÍTULO 1: MEMORIA DESCRIPTIVA**

El presente documento alberga toda la información necesaria para dejar constancia y poder reproducir al detalle todos los procesos y análisis que se han llevado a cabo en el estudio que forma parte del mismo.

### **1.1.- Objetivo del proyecto.**

En este proyecto se va a realizar un estudio de fibras compuestas cerámicas eutécticas del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ , partiendo del procesado de las muestras a partir de la compactación de sus componentes y su crecimiento por el método de zona flotante asistido por láser para obtener un material con excelentes propiedades mecánicas. Para comprobar dichas propiedades se hará un estudio microestructural utilizando el microscopio electrónico y se realizarán ensayos mecánicos sobre ellas para poder parametrizar esas propiedades mecánicas con el objetivo de poder mejorarlas.

Se correlacionará la microestructura con las propiedades obtenidas, lo que permitirá optimizar los parámetros de crecimiento para obtener microestructuras mejoradas y, con ello, las mejores prestaciones del material.

### **1.2.- Justificación del proyecto.**

Este trabajo pretende aportar una valiosa contribución al estudio sistemático de este tipo de materiales cerámicos eutécticos, de destacado interés por sus excelentes propiedades mecánicas. Además de que sea de utilidad para estudios posteriores debido a la novedad de los parámetros tratados en este proyecto, todo ello orientado a la futura aplicación de estos materiales para mejorar procesos industriales o de obtención de energía. Además, el trabajo ha sido realizado en beneficio del autor del mismo para la obtención del título de Ingeniero Técnico Industrial.

### **1.3.- Normativa.**

Para la realización del presente proyecto se ha seguido la normativa del Instituto de Ciencia de Materiales (ICMA) y del área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (Universidad de Zaragoza), también se han tenido en cuenta las normas y procedimientos vigentes para el uso de los equipos, realización de ensayos y demás procesos experimentales. Además de utilizar los equipos de protección individual que establece la Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de Prevención de Riesgos Laborales.

## 1.4.- Antecedentes.

Los materiales compuestos eutécticos solidificados direccionalmente basados en óxidos cerámicos han sido y son actualmente objeto de numerosos estudios por sus destacadas propiedades mecánicas y por su gran estabilidad térmica y microestructural. En particular, destacan por sus propiedades los eutécticos cerámicos basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Entre ellos, han sido sometidos a numerosos estudios los eutécticos binario y ternario del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (Yoshikawa et al., 2000, Salazar et al., 2005, Oliete et al., 2007), en los que se han llegado a conseguir resistencias superiores a 4 GPa para fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$  procesadas por fusión zonal con láser (Oliete et al., 2007).

Sin embargo, un menor número de estudios se pueden encontrar sobre eutécticos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -perovskita de tierra rara, como el investigado en este trabajo. De ellos, en este apartado se hace referencia a los que están directamente relacionados con la temática de este proyecto (el sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ - Eu}_2\text{O}_3$ ) y han servido como referencia.

A. Yoshikawa et al. (2000) llevaron a cabo un estudio sistemático de las características de varios tipos de fibras eutécticas basadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos de tierras raras, entre ellos el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Como resultado pudieron crecer fibras a velocidades superiores a 15 mm/h y obtener fibras muy finas, del orden de 100  $\mu\text{m}$  debido a la gran estabilidad durante el crecimiento que muestra el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EuAlO}_3$ . Las fibras se crecieron en una atmósfera de Argón. Para investigar las características mecánicas llevaron a cabo pruebas para medir la fuerza de tensión en fibras crecidas a 15 mm/h y obtuvieron un valor de 315 MPa para las fibras eutécticas del sistema mencionado. Las fibras fueron medidas a 1500 °C usando muestras de 200 mm de longitud y una tensión aplicada paralela al eje de la fibra a razón de  $10^{-4}$  N/s en vacío.

L. Mazerolles et al. (2008) realizaron varios experimentos con óxidos cerámicos eutécticos, incluyendo el formado por el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ - Eu}_2\text{O}_3$ , mediante el mismo proceso que se describe en la presente memoria en apartados posteriores. La solidificación direccional se hizo en aire a velocidades constantes en el rango de 2 a 20 mm/h. En este rango el tamaño medio de cada fase no varía al añadir óxido de tierra rara y la microestructura no cambia al aumentar el rango de crecimiento.

Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado un estudio completo que permita comprender la relación entre la microestructura y las propiedades en este material. Este proyecto supone la continuación del trabajo del último autor mencionado, ya que se van a realizar crecimientos de fibras a velocidades de 25, 50 100, 350 y 750 mm/h.

## **1.5.- Descripción detallada.**

Los apartados sucesivos contienen información detallada del material que forma parte de este estudio, del procesado de las muestras y de la posterior observación de las mismas analizando rigurosamente los resultados obtenidos. Además de evaluar el comportamiento mecánico de dichas muestras.

### **1.5.1.- MATERIAL EN ESTUDIO (EUTÉCTICO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EuAlO}_3$ )**

El material que va a ser objeto de este estudio se trata de un compuesto cerámico formado por óxido de Aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de Europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ).

El óxido de aluminio o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se extrae del mineral conocido como bauxita y se puede encontrar en herramientas de corte, productos abrasivos, rodamientos, válvulas y, al ser biocompatible, es ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas. Presenta distintos polimorfismos, siendo la estructura de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  la única estable a temperaturas superiores a 1200 °C, por ello es la que se presenta en el material considerado en este proyecto. La  $\alpha$ -alúmina es una de las cerámicas estructurales más empleada como matriz básica en muchas aplicaciones industriales debido a sus buenas propiedades mecánicas, a su carácter refractario y a su estabilidad química en ambientes agresivos. Algunas de sus propiedades son su alta dureza, su elevada temperatura de fusión (2100 °C) y su alta resistencia mecánica, química, eléctrica (buen aislante eléctrico) y a la abrasión.

El Europio (Eu) es un elemento químico que forma parte del grupo de las denominadas Tierras Raras, es bastante dúctil, buen conductor y es el más reactivo y luminiscente de todos los elementos de las tierras raras. Se puede encontrar en equipos tales como televisores en color, lámparas fluorescentes y cristales. Su reactividad con compuestos orgánicos e inorgánicos lo hace muy adecuado para formar parte de compuestos con aplicaciones diversas e interesantes. En presencia de oxígeno reacciona enseguida formando el óxido de Europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , Eu (III)), que presenta un alto grado de estabilidad, el cual confiere a todos los compuestos formados por él.

El Europio posee unas excepcionales propiedades luminiscentes, ya que las emisiones de luz de este elemento en sus estados de oxidación más usuales (II y III) son unas de las más puras en la obtención de colores como el azul (en el caso de  $\text{Eu}^{2+}$ ) y el rojo (en el caso de  $\text{Eu}^{3+}$ ). El europio (II) es poco estable y tiene tendencia a oxidarse a europio (III). Estas propiedades pueden conferir a nuestro material, a parte de las esperadas propiedades mecánicas, aplicaciones funcionales en el campo óptico.

El diagrama de fases del sistema binario que forman el óxido de Aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el óxido de Europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) se muestra en la *figura 1* y fue calculado termodinámicamente (Wu and Pelton, 1992). Los puntos en el diagrama corresponden a datos experimentales obtenidos por Mizuno et al. (1977).

El diagrama de fases es la representación gráfica de las fases presentes en un sistema a varias temperaturas y composiciones, este diagrama es de gran importancia porque existe una estrecha relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas, y porque el desarrollo de la microestructura está relacionado con las características de su diagrama de fases.

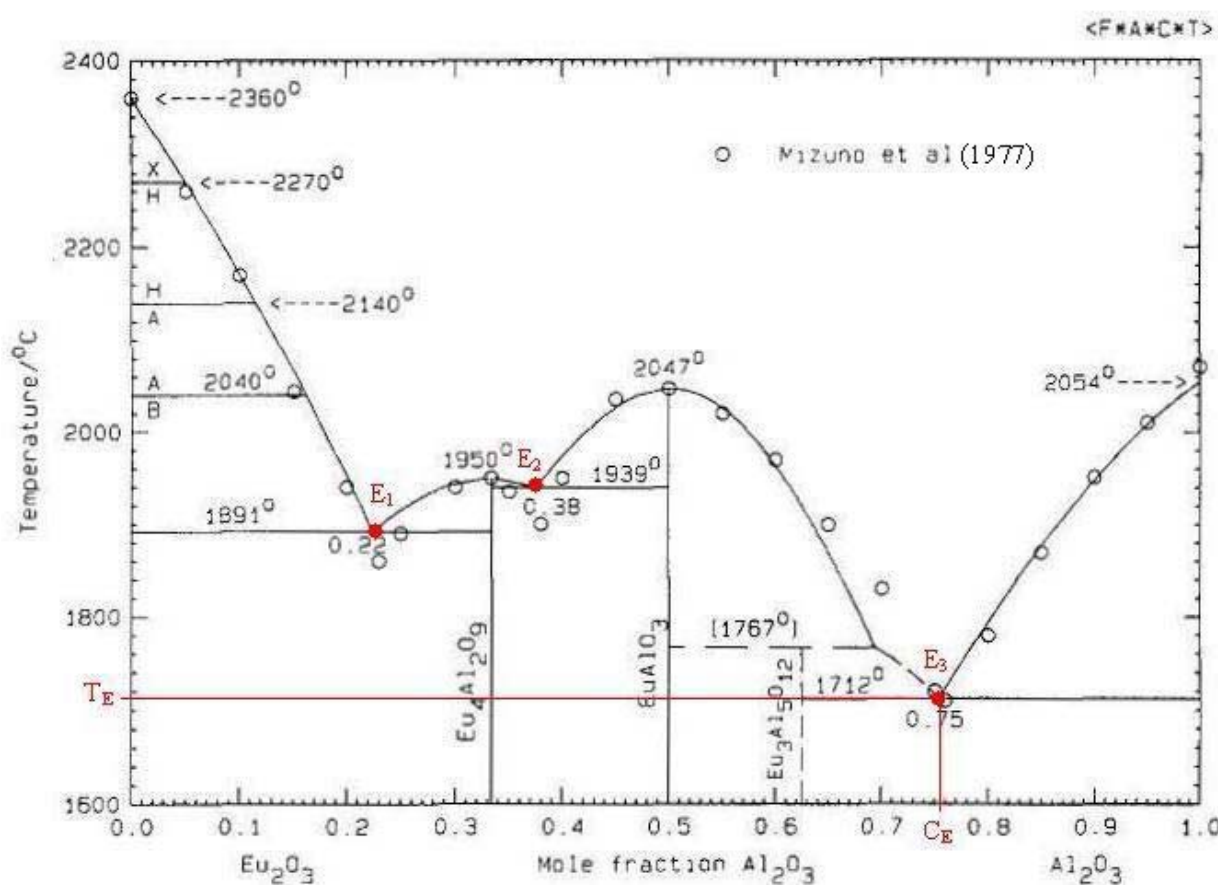


Figura 1. Diagrama de fases del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Wu and Pelton, 1992).

Se conoce como punto eutéctico al punto o puntos mínimos que alcanza la línea de liquidus (por encima de ella las fases están en estado líquido) en su intersección con la línea de solidus (por debajo de ella las fases están en estado sólido). En este punto la solidificación se realiza a una sola temperatura, la temperatura eutéctica ( $T_E$ ), la cual no disminuirá hasta que el compuesto esté completamente sólido. La composición que corresponde al punto eutéctico es  $C_E$ , tal y como se muestra en la *figura 1*. De esta manera, a temperatura constante, el líquido solidifica alternativamente en dos fases,



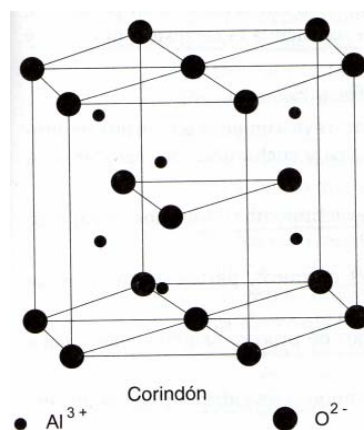
insolubles entre sí, constituyendo una mezcla muy fina (mezcla eutéctica), generalmente visible sólo al microscopio electrónico.

Como puede verse en la *figura 1* el sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$  tiene tres puntos eutécticos ( $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ) cuyas composiciones y temperaturas eutécticas teóricas son las siguientes.

- Punto eutéctico  $E_1$ : Temperatura eutéctica  $\rightarrow 1981^\circ\text{C}$   
Composición eutéctica  $\rightarrow 22\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 78\% \text{Eu}_2\text{O}_3$   
Fases sólidas eutécticas  $\rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
- Punto eutéctico  $E_2$ : Temperatura eutéctica  $\rightarrow 1939^\circ\text{C}$   
Composición eutéctica  $\rightarrow 38\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 62\% \text{Eu}_2\text{O}_3$   
Fases sólidas eutécticas  $\rightarrow \text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9 - \text{EuAlO}_3$
- Punto eutéctico  $E_3$ : Temperatura eutéctica  $\rightarrow 1712^\circ\text{C}$   
Composición eutéctica  $\rightarrow 75\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 25\% \text{Eu}_2\text{O}_3$   
Fases sólidas eutécticas  $\rightarrow \text{EuAlO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

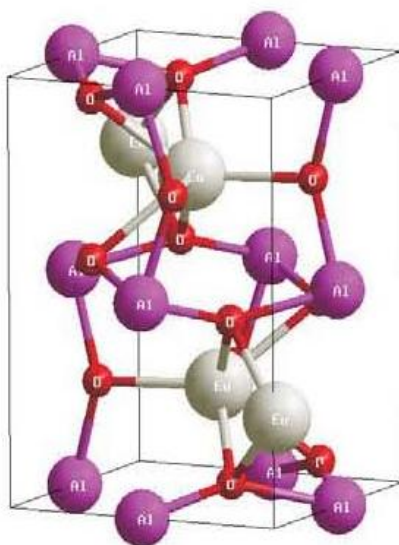
Para el desarrollo de este proyecto se va a estudiar el punto eutéctico  $E_3$ , en el que la fase líquida mencionada se transforma en dos fases sólidas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{EuAlO}_3$ ), debido a la aparición de la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que dará al eutéctico las esperadas propiedades a altas temperaturas.

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido de aluminio o alúmina) tiene una estructura en la que los iones oxígeno están situados en las posiciones reticulares de una red hexagonal compacta y los iones aluminio ocupan dos tercios de las posiciones octaédricas de la red, lo cual origina una pequeña distorsión trigonal de la estructura, tal y como se muestra en la *figura 2*.



*Figura 2.* Estructura cristalina del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El  $\text{EuAlO}_3$  (ortoaluminato de europio) presenta una estructura del tipo perovskita distorsionada a la simetría ortorrómbica (*figura 3*). En la simetría ortorrómbica, los cationes  $\text{Eu}^{3+}$  y los iones de oxígeno están desplazados de sus posiciones cúbicas. Los cuatro iones de europio se encuentran en posiciones especiales, este desplazamiento de los iones tiene como consecuencia la distorsión del poliedro provocando que las distancias de enlace  $\text{Eu-O}$  cambien. En cambio los oxígenos del octaedro que rodea al  $\text{Al}^{3+}$  son afectados en menor grado manteniendo la forma octaedral, es decir, la estabilidad del octaedro  $\text{AlO}_6$  es retenida mientras que la del poliedro  $\text{EuO}_{12}$  es deformada.



*Figura 3.* Estructura cristalina del  $\text{EuAlO}_3$ .

### **1.5.2.- PROCESADO DE LAS MUESTRAS**

Antes de centrarse en la investigación de las propiedades de un material debe conocerse en detalle la técnica de preparación que se utiliza, ya que estas propiedades dependen directamente de las rutas de síntesis empleadas.

La síntesis o procesado de materiales sólidos, particularmente cuando se trata de materiales policristalinos en forma de polvo como es este caso, se lleva normalmente a cabo partiendo de los precursores en estado sólido. Esta ruta de síntesis comprende la transformación de los materiales de partida en otra fase con la composición final deseada, lo que requiere en el caso de las cerámicas de altas temperaturas y presiones.

Por ello, a continuación se describe detalladamente el proceso seguido para la preparación de las muestras que ocupan este proyecto.

#### ***1.5.2.1.- Preparación del material.***

Partiendo del diagrama de fases de los materiales en estudio (sistema binario  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presentado en la *figura 1 del apartado 1.5.1.*, y centrándonos en el punto eutéctico en estudio mencionado en el mismo, cuya composición teórica (Wu and Pelton, 1992) es 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 25 %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol), se llevan a cabo los cálculos oportunos para conocer el porcentaje en peso que corresponde a cada uno (46,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 53,5 %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) y se procede al pesaje de cada componente para conseguir dicha composición mediante una báscula de precisión Mettler AE 100 (*figura 4*).

Durante el desarrollo de la parte experimental del proyecto hubo que cambiar de composición porque aparecieron fases proeutécticas en la observación al microscopio electrónico, tomando la composición experimental 76 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 24 %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (% mol) (L. Mazerolles et al., 2008), cuya equivalencia en porcentaje en peso es 47,85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 52,15 %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Las materias primas que se utilizan son polvos comerciales de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Aldrich 99,99%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich 99,99%). Tras pesar los componentes, éstos se mezclan y se agitan bien para conseguir una distribución homogénea de los mismos.

Seguidamente se trituran los polvos mediante un mortero, añadiendo tres gotas de aglutinante (PVA: polyvinyl alcohol), para homogeneizar la mezcla y conseguir una mejor compactación posterior. A continuación se utilizan unas fundas cilíndricas y alargadas de plastisol, de 4 mm de diámetro y 15 cm de longitud, donde se introducen los polvos lentamente mediante un embudo y dando ligeros golpes para lograr así una mejor distribución y decantación de cada componente. Dichas fundas son cerradas herméticamente mediante tapones y cinta de teflón para evitar la entrada de agua en la fase posterior.



*Figura 4.* Báscula de precisión.

Los materiales y equipos utilizados para esta etapa son los que se muestran en la *figura 5*.



*Figura 5.* Materiales y equipo utilizado.

#### ***1.5.2.2.- Conformación.***

Una vez preparadas las fundas de plastisol se procede a su conformación mediante prensado. Esta etapa se realiza mediante compactación isostática en una prensa hidráulica, que consiste en introducir un recipiente flexible y hermético, en cuyo interior se encuentran los polvos cerámicos, en una cámara de fluido hidráulico a la que se aplica una presión que compacta el polvo uniformemente en todas las direcciones, tomando el producto la forma del contenedor flexible, en este caso el tubo de plastisol.

Para ello, se introduce el conjunto en la prensa y se le somete a una presión de 200 MPa durante tres minutos aproximadamente, tras lo cual se cortan las fundas y se extraen con cuidado las barras compactadas, que son de forma cilíndrica y de unos 2,4 mm de diámetro y 30 mm de longitud. Estas barras son extremadamente frágiles, de difícil manejo y con gran porosidad, por lo que se realizará un posterior sinterizado.

La prensa utilizada es la que se muestra en la *figura 6*.



*Figura 6.* Prensa hidráulica.

### ***1.5.2.3.- Sinterizado.***

Esta etapa del procesado se realiza a altas temperaturas en un horno y la unión de las partículas se produce por sinterizado.

El sinterizado es un proceso por el cual se consigue que las pequeñas partículas compactadas de un material se unan por difusión en el estado sólido al someterlas a temperaturas muy elevadas, pero inferiores al punto de fusión, proporcionando una conexión entre los granos individuales en forma de cuello. Con ello se cierran los poros, compactando el material, incrementando su densidad y obteniendo la granulometría adecuada.

Para llevar a cabo este proceso se introducen las barras compactadas en el horno y se programa éste para que siga unas instrucciones concretas, ya que además de la temperatura, es importante conocer el modo de alcanzarla y el de enfriamiento.

El primer lugar se procede al calentamiento del horno a la velocidad de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  desde la temperatura ambiente hasta llegar a  $500^\circ\text{C}$ , temperatura a la que se mantiene durante una hora para eliminar el aglutinante (PVA) añadido anteriormente a la composición. Después se vuelve a calentar hasta los  $1350^\circ\text{C}$  a razón de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  y se mantiene a esa temperatura durante doce horas para que se produzca la sinterización de forma correcta. Y por último se reduce la temperatura del horno hasta la ambiente a la velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La curva de calentamiento-enfriamiento seguida es la que se presenta en la figura 7.

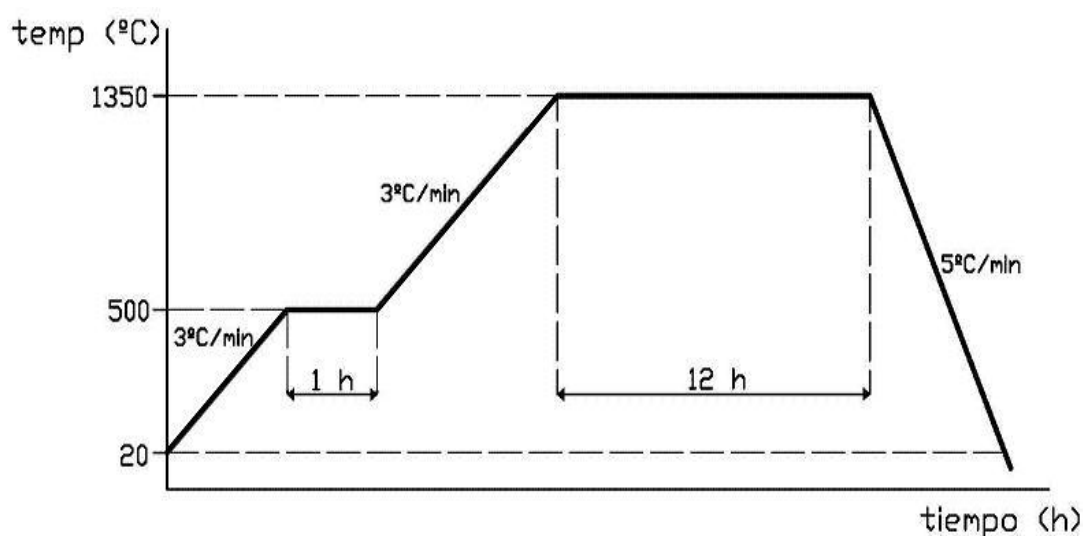


Figura 7. Curva de sinterizado de los precursores cerámicos.

#### 1.5.2.4.- Solidificación direccional por láser.

Esta es la etapa más crítica, sofisticada y de mayor importancia del proceso de síntesis, ya que es la que va a determinar la microestructura final del material y por tanto, va a caracterizar las propiedades de las fibras. Se lleva a cabo mediante el método de zona flotante asistido por un láser de  $\text{CO}_2$  ("Laser Floating Zone").

#### 1. MÉTODO "LASER FLOATING ZONE"

Este método consiste en trasladar una fuente de energía (láser, figura 8) a lo largo del eje de una muestra cilíndrica, particularmente a lo largo de la mayor dimensión de la barra introducida (solidificación direccional). En este caso, es la barra introducida en una cámara hermética la que se mueve mediante un sistema mecánico y la fuente de energía permanece inmóvil estableciendo una zona fundida (figura 9)

formada por una fase fundida, una fase solidificada de la fibra producida y una fase gaseosa dentro del fundido. El gradiente térmico de la interfase líquido/sólido es muy grande, lo que permite usar un alto rango de velocidades de crecimiento y el control de la microestructura es posible en una amplia variedad de parámetros de crecimiento.

Estudios anteriores (A.Yoshikawa et al., 2000) demostraron que el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{EuAlO}_3$  presenta un crecimiento estable, las fibras pueden ser crecidas a altas velocidades y pueden obtenerse fibras muy delgadas, pero la dificultad en el control del diámetro produce la desconexión de las fibras fácilmente.



*Figura 8.* Equipo láser.



*Figura 9.* Vista de la zona fundida.

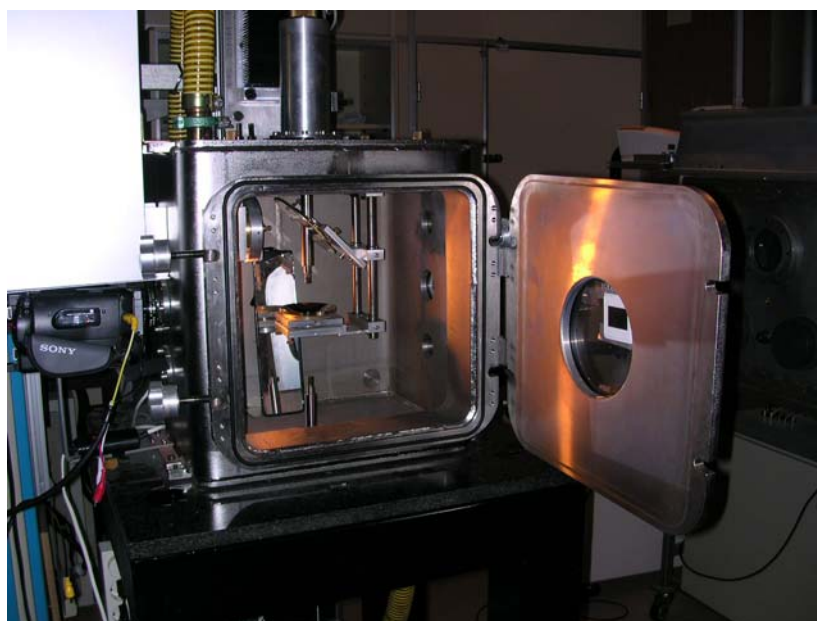
Para llevar a cabo el proceso se dispone de una cámara de crecimiento, como la que se muestra en las *figuras 10 y 11*, que consta de dos agarres por mordazas controlados por un mecanismo asistido por ordenador (*figura 12*) que permite el movimiento vertical y la rotación de los mismos, además de espejos planos, un reflexicono y un espejo parabólico (*figura 13*) que concentran el haz del láser formando



un anillo alrededor de la barra de material, debido a ello el calor se concentra en la periferia de la barra y se transfiere al centro de la misma por convección y conducción (principalmente por este último). La cámara se cierra herméticamente y dispone de un sistema de vacío y entrada de gas que permite controlar la atmósfera de crecimiento en su interior, ya sea en aire, en vacío o en nitrógeno.



*Figura 10.* Cámara de crecimiento y sistema mecánico.

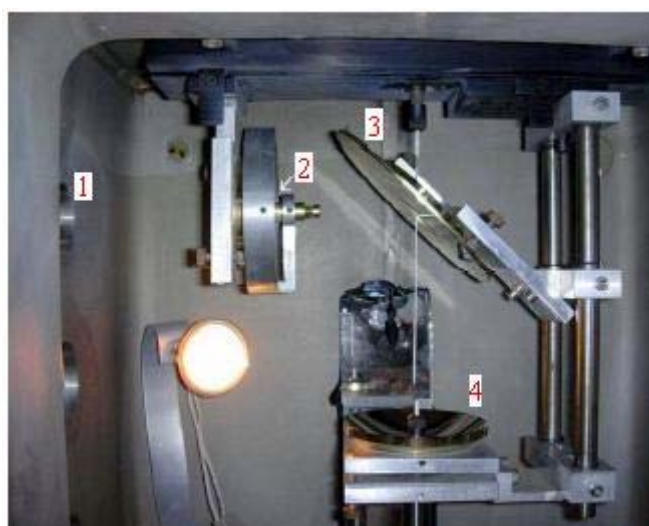


*Figura 11.* Detalle cámara de crecimiento.





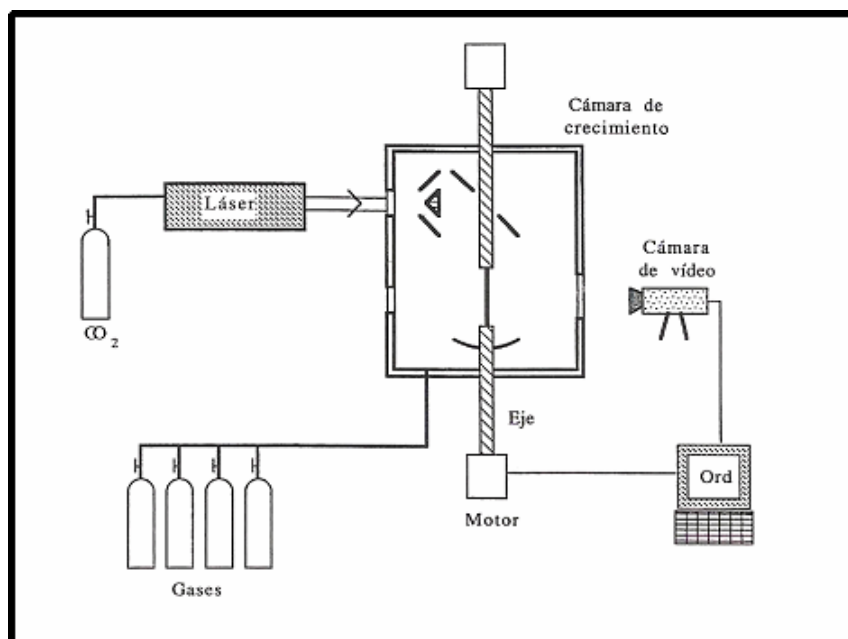
*Figura 12.* Control del sistema mecánico.



- 1.- Entrada del haz láser.
- 2.- Reflexicono.
- 3.- Espejo plano.
- 4.- Espejo parabólico.

*Figura 13.* Vista del conjunto de espejos.

El esquema de la instalación es el que muestra la *figura 14*.



*Figura 14.* Esquema de la instalación.

El proceso consiste en colocar de forma vertical una barra de las obtenidas en la etapa anterior y fijarla por uno de sus extremos mediante una mordaza, casi en contacto con otra barra más corta fijada igualmente, que actúa de semilla. Una vez alineadas ambas barras mediante el control manual del ordenador, se calienta localmente la zona de contacto de cada barra mediante el láser, llegando a fundirse cada extremo uniéndose entre sí y manteniéndose unido mediante tensión superficial. Seguidamente mediante el control automático del ordenador se produce el estiramiento de la fibra, es decir, se programa el movimiento de las fijaciones para que incida el láser sobre toda la longitud de la misma y una de las fijaciones se mueve a mayor velocidad que la otra, consiguiendo con esta etapa previa de solidificación densificar el precursor y disminuir la probabilidad de que aparezcan posteriormente burbujas atrapadas en el interior de la fibra. Además se introduce una contrarrotación en el estiramiento para asegurar el completo fundido de toda la sección. Estas etapas previas de estiramiento permiten además controlar el diámetro final de la fibra con distintos estiramientos (*figura 15*).

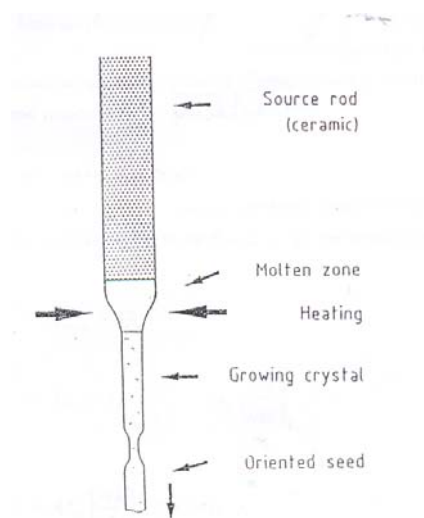


Figura 15. Esquema del proceso de estiramiento de las fibras.

Tras estirar, se cambia de sentido y se completa el proceso desplazando la zona fundida a lo largo de toda la fibra mediante el movimiento vertical hacia abajo de la misma, consiguiendo así la solidificación direccional de la fibra, sin contrarrotación, a distintas velocidades, controlando en todo momento la zona fundida para evitar engrosamientos y rotura de la misma.

## 2. PARÁMETROS DE CRECIMIENTO

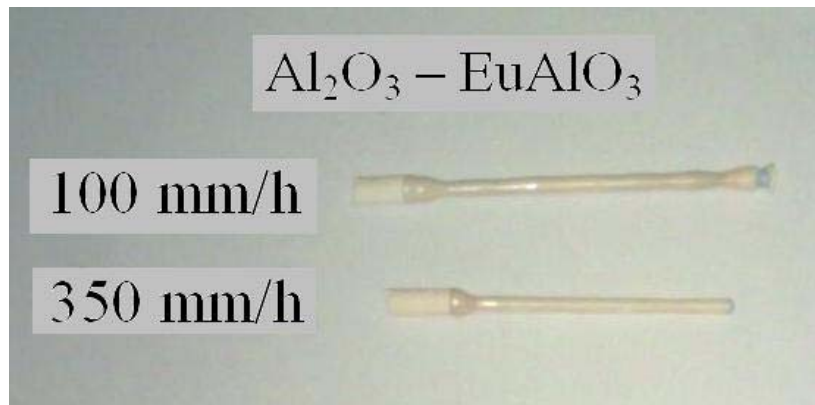
Las distintas velocidades van a permitir estudiar los defectos y controlar el tamaño de las fases presentes en la fibra. Las velocidades de crecimiento que se llevaron a cabo en este proyecto son 25, 50, 100, 350 y 750 mm/h. Para denominar las fibras se ha usado la siguiente nomenclatura: se utilizan las siglas AEu para llamar a las fibras ya crecidas acompañadas de un número que indica la velocidad a la que fueron crecidas cada una ellas, por ejemplo, AEu100 indica que la velocidad de crecimiento para esa fibra fue de 100 mm/h.

Para las etapas previas de estiramientos se utilizaron potencias de 35 a 47 W y para los crecimientos potencias de 25 a 35 W. Se crecieron fibras a las velocidades de 25, 50, 100 y 350 mm/h en aire y a velocidades de 100, 350 y 750 mm/h en atmósfera de nitrógeno. Para el crecimiento en nitrógeno se procede haciendo el vacío en la cámara de crecimiento para después introducir nitrógeno y se repite el paso anterior. En el crecimiento en nitrógeno se crea una sobrepresión dentro de la cámara de 0,2-0,3 Kp/cm<sup>2</sup>, para compensar la posible fuga de gas del interior de la cámara de crecimiento.

Tras los crecimientos se obtuvieron fibras de distintos diámetros, para velocidades lentas (< 750 mm/h) se obtuvieron fibras en torno a 1,5 mm de diámetro y para velocidades rápidas fibras de diámetros de 1 mm, esto es debido a que para crecer a altas velocidades se hacen dos estiramientos, con el objetivo de adelgazar más las fibras

para conseguir una fusión homogénea, y se establecen zonas fundidas de mayor longitud para asegurar la fusión completa del centro de la barra.

La *figura 16* muestra fibras crecidas a distintas velocidades y la *figura 17* las dimensiones de las fibras obtenidas.



*Figura 16.* Fibras crecidas a distintas velocidades.



*Figura 17.* Dimensiones de las fibras.

#### ***1.5.2.5.- Preparación de las muestras.***

Esta etapa consiste en preparar la superficie de las muestras para la observación directa de la microestructura a través del microscopio electrónico. Se pretende llevar a

cabo un estudio de la microestructura de las fibras en las direcciones transversal y longitudinal. El proceso se realiza siguiendo las siguientes operaciones.

### 1. CORTE

En primer lugar se eligen las zonas a estudiar de las fibras y se cortan con la ayuda de un soporte, cera, un calentador Ika Werke y una sierra circular Struers Minitom con discos de diamante Buehler nº11-4254 y refrigerada por agua.

Las máquinas empleadas se muestran en las *figuras 18, 19 y 20*.



*Figura 18. Calentador.*



*Figura 19. Sierra circular.*



*Figura 20.* Detalle de la sierra circular en el proceso de corte.

## 2. EMPASTILLADO

Este paso se emplea en el caso de que las muestras sean muy pequeñas y para proteger la muestra con una resina. En este caso se ha empleado la técnica de montaje en frío, para ello se mecaniza un portamuestras de latón con una fresadora para hacer los huecos para los cortes de las fibras, tal y como muestran las *figuras 21 y 22*, se introducen los cortes y se prepara una mezcla de resina Epoxy y endurecedor para cubrir el portamuestras con el objetivo de fijarlas en la posición correcta. Por último se deja secar el conjunto 24 horas.



*Figura 21.* Mecanizado del portamuestras de latón 1.





*Figura 22.* Mecanizado del portamuestras de latón 2.

### 3. DESBASTE

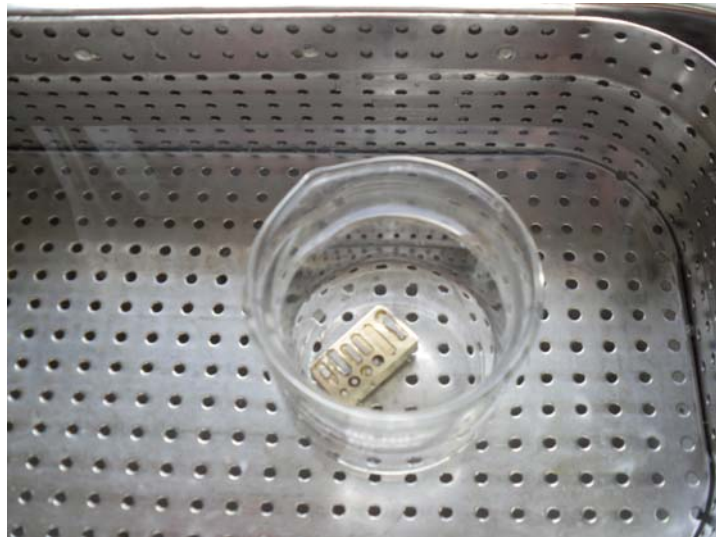
Una vez seco se procede al desbaste, cuya finalidad es conseguir una superficie totalmente plana y preparar dicha superficie para el pulido.

El desbaste se hace primero con una lija de diamante para eliminar la parte sobrante de cerámica que sobresale del portamuestras. A continuación se cambia a lijas de carburo de silicio de distintos tamaños de grano (nº 180 a 2500), a mayor número las partículas de SiC son más finas, para desbastar las fibras. El proceso se lleva a cabo en una mesa de desbaste refrigerada por agua (*figura 23*), comprobando con el microscopio óptico que se ha desbastado bien antes de cambiar de número de lija.

Acabado el desbaste se somete el portamuestras a un baño de ultrasonidos para eliminar las partículas que puedan quedar del proceso anterior, para ello se introduce en un recipiente con alcohol etílico y se lleva a la máquina de ultrasonidos en baño de agua, como se muestra en la *figura 24*.



*Figura 23. Proceso de desbaste.*



*Figura 24. Baño de ultrasonidos.*

#### 4. PULIDO

A continuación se realiza el pulido, cuya finalidad es eliminar las rayas que permanecen al final del desbaste y dejar la superficie lista para la observación posterior. Para ello se utilizan paños de algodón a los que se echa una suspensión comercial de diamante en base de aceite de 3, 1 y  $\frac{1}{4}$  de micra, que indica el tamaño de las partículas de la solución, pasando de la más gruesa a la más fina y realizando una limpieza por ultrasonidos entre paso y paso.

Las máquinas que se utilizan en este paso se muestran en las *figuras 25 y 26*.





*Figura 25.* Proceso de pulido.



*Figura 26.* Detalle del proceso de pulido.

A continuación se muestra en la *figura 27* una imagen del portamuestras listo para la observación.



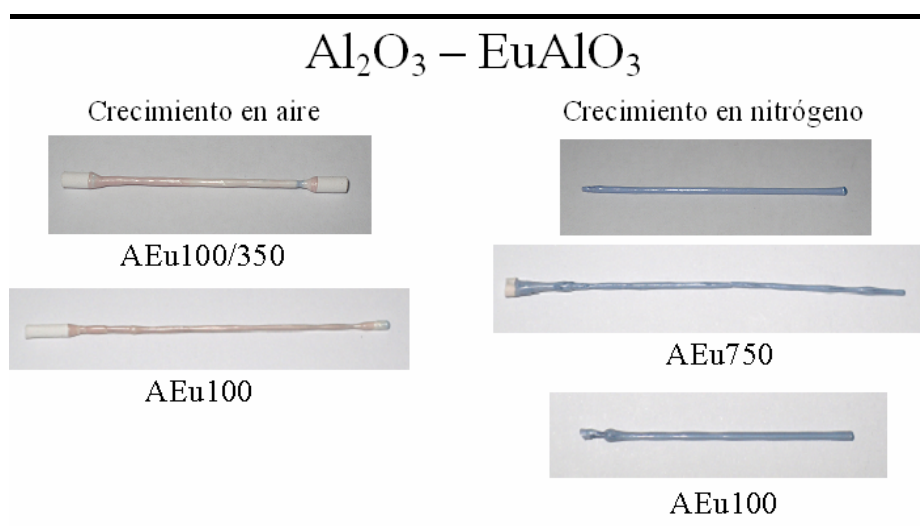
*Figura 27.* Portamuestras de latón con cortes transversales y longitudinales de las muestras.

### **1.5.3.- OBSERVACIÓN Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS**

A continuación se lleva a cabo la observación de las muestras, dividida en dos apartados, uno para la observación directa a simple vista tras los crecimientos y otro para la parte de observación del portamuestras a través de microscopio electrónico. Tras ello se realiza un análisis en profundidad de los resultados obtenidos.

#### ***1.5.3.1.- Observación directa a simple vista.***

En la observación directa de las muestras la particularidad que más llama la atención es la diferente coloración que muestran las fibras dependiendo de la atmósfera a la que han sido crecidas. Independientemente de la velocidad de crecimiento, las muestras crecidas en aire presentan una ligera coloración rojiza y las que fueron crecidas en nitrógeno se muestran completamente azules, tal y como muestra la *figura 28*.



*Figura 28.* Detalle de la coloración de las fibras.

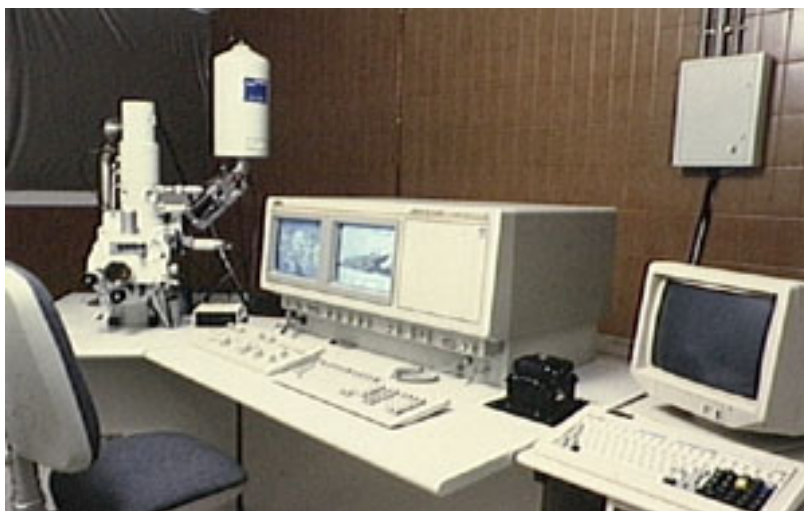
Tal y como se comentó en el apartado 1.5.1. la coloración azul pertenece al estado de oxidación (II) del europio, esto significa que en condiciones de crecimiento en atmósfera de nitrógeno el europio (III) inicial se reduce a europio (II) con el consecuente cambio en el espectro de emisión del material.

#### ***1.5.3.2.- Observación a través del microscopio electrónico.***

La observación se lleva a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM 6400 (Tokio, Japón), que se muestra en la *figura 29*,

del Servicio de Microscopia Electrónica del ICMA (Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón) cuya imagen se genera mediante el barrido de las superficies por un haz de electrones a gran velocidad que se reflejan, recogen y se muestran en un tubo de rayos catódicos mostrando una imagen que puede fotografiarse.

Este equipo puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones desde 0,2 a 40 kV. Permite observaciones hasta 3,5 nm de resolución. Lleva acoplado un sistema computerizado de análisis de la energía de los rayos X dispersados INCA 300 X-Sight de Oxford Instruments con resolución de 133 eV a 5.9 KeV. Asimismo lleva acoplado un sistema computerizado para el registro y análisis de diagramas de difracción de electrones retrodispersados EBSD (Electron Back Scatter Diffraction). Este microscopio presenta la ventaja de conseguir un análisis químico elemental, cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy concretas.



*Figura 29. Microscopio electrónico de barrido.*

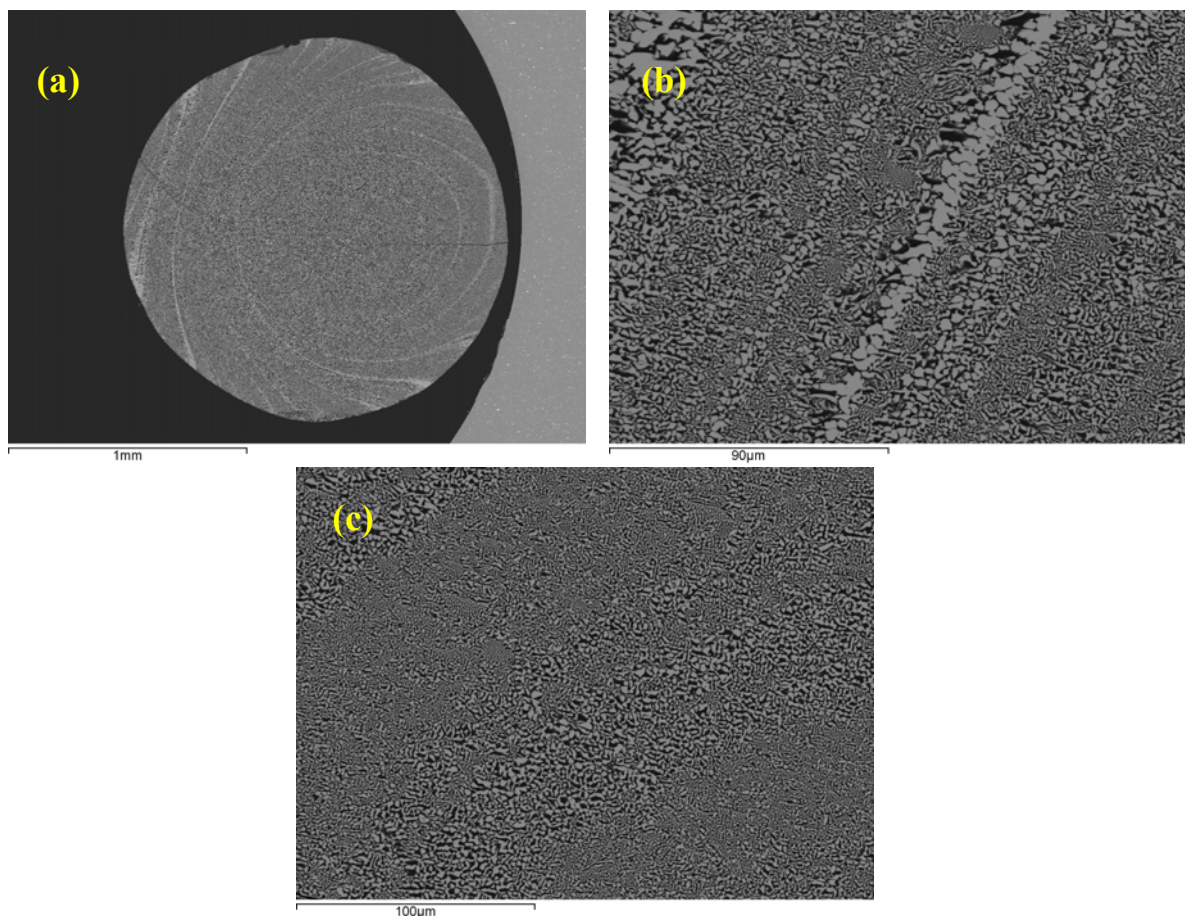
Antes de introducir el portamuestras en el microscopio se realiza un recubrimiento de carbono con evaporación de vacío para hacer las muestras conductoras y asegurar una buena observación.

#### 1.5.3.2.1.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

Seguidamente se muestran las imágenes tomadas con el microscopio electrónico y se van a analizar rigurosamente cada una de ellas, discutiendo en profundidad los resultados que se obtienen, divididos en apartados.

### **Composición y engrosamientos**

Inicialmente se utilizó una composición teórica (75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 25%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , Wu and Pelton (1992)) para preparar las muestras, pero al observar la microestructura de las secciones transversales al microscopio electrónico, se apreció que mostraban engrosamientos y fases proeutéticas. Esto significa que al desviarse de la composición eutéctica en el diagrama de fases, la solidificación ya no se hace a temperatura constante y una de las fases empieza a solidificar antes que la otra, apareciendo fases más gruesas y con mayor presencia de una frente a la otra. Esto ocurre solamente para velocidades de crecimiento de 25, 50 y 100 mm/h. Para los rangos de 350 y 750 mm/h no aparecen estos engrosamientos debido a que la mayor velocidad de solidificación impide que éstos se formen. Las imágenes (*figuras 39, 40 y 41*) muestran un exceso de  $\text{EuAlO}_3$ , es decir que en la composición inicial existe un exceso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .



*Figura 39.* AEu25, composición teórica (75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), (a) vista general, (b) detalle bandas y (c) detalle centro.



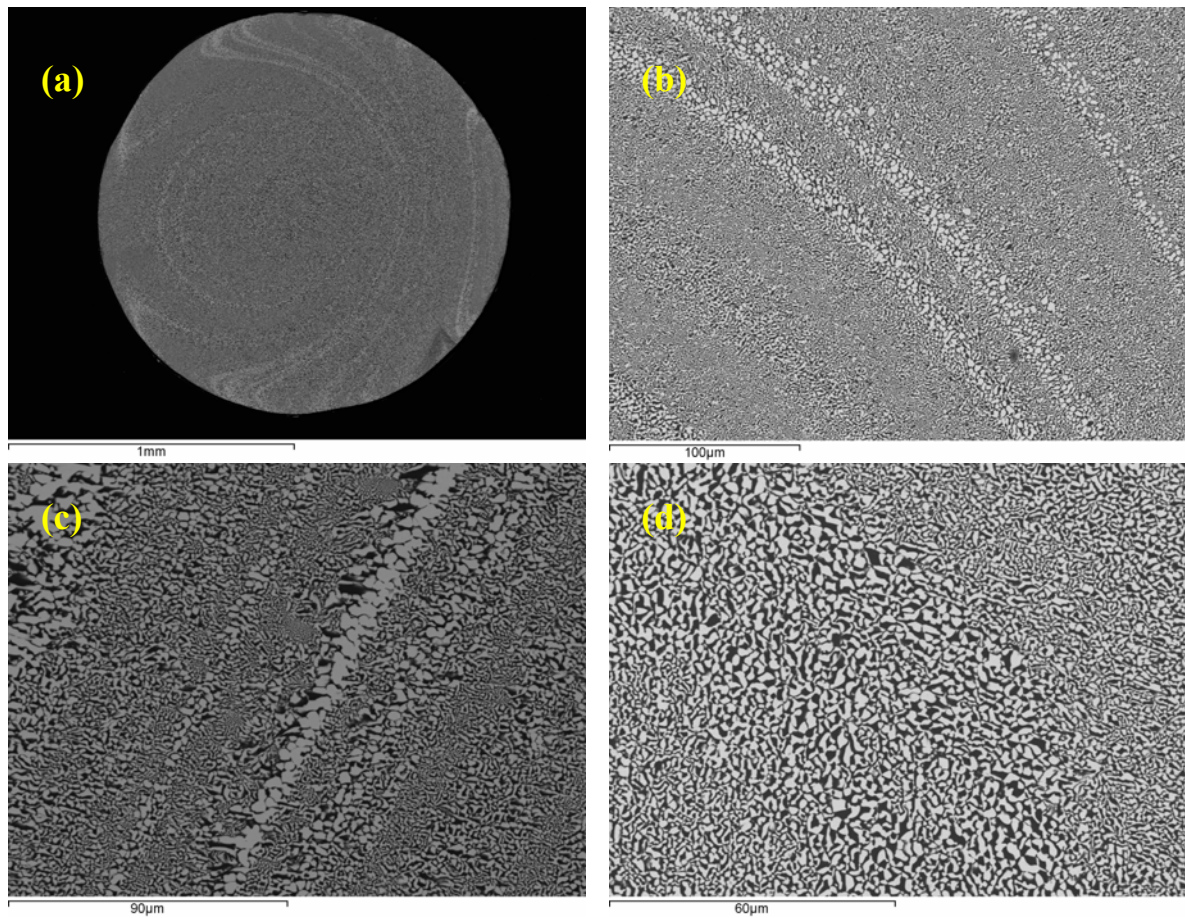


Figura 40. AEu50, composición teórica (75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), (a) vista general, (b) detalle bandas, (c) detalle bandas más aumentos y (d) detalle centro.

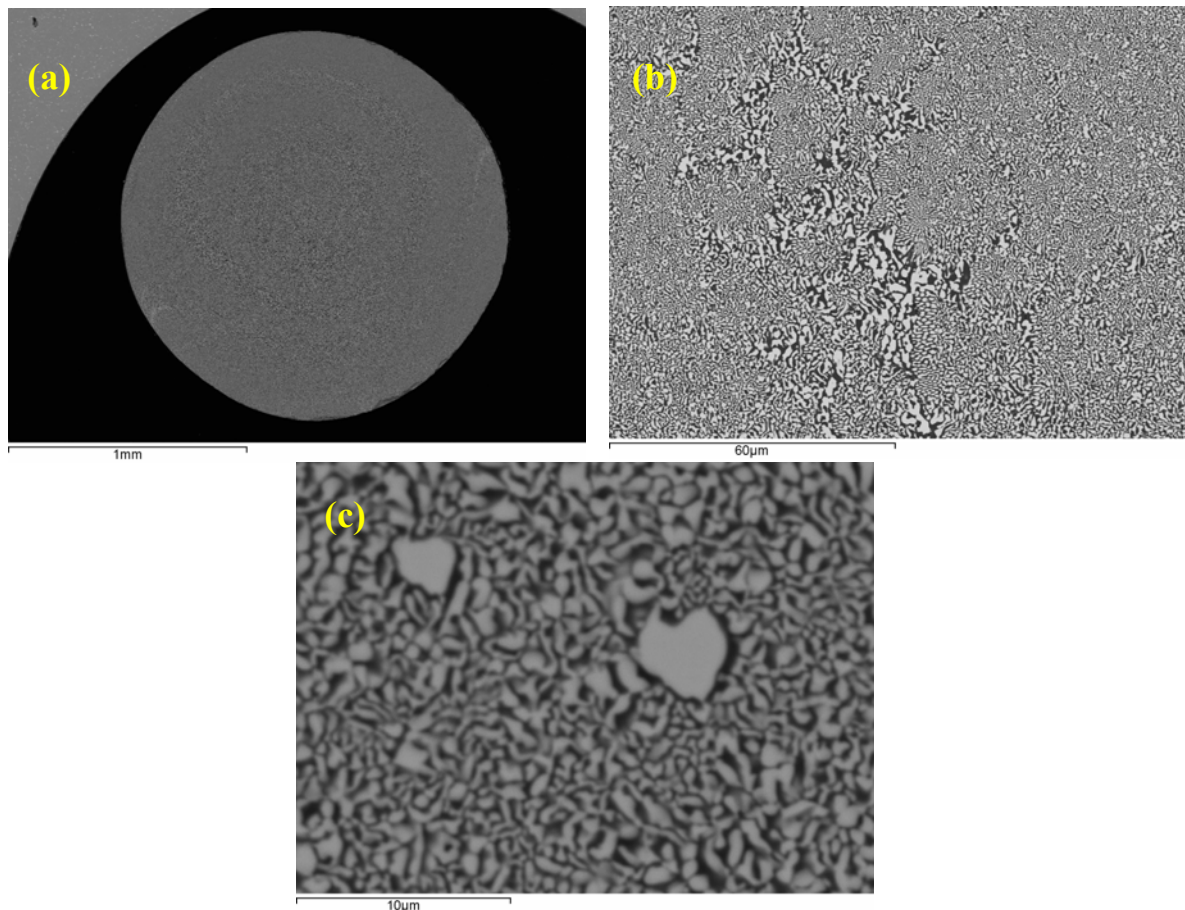


Figura 41. AEu100, composición teórica (75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), (a) vista general, (b) detalle centro y (c) detalle fase proeutéctica.

Por tanto, tras los resultados hubo que cambiar de composición utilizando esta vez una composición experimental de 76%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 24%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (L. Mazerolles et al., (2008)), en la que no aparecieron engrosamientos ni fases proeutécticas (figura 42).

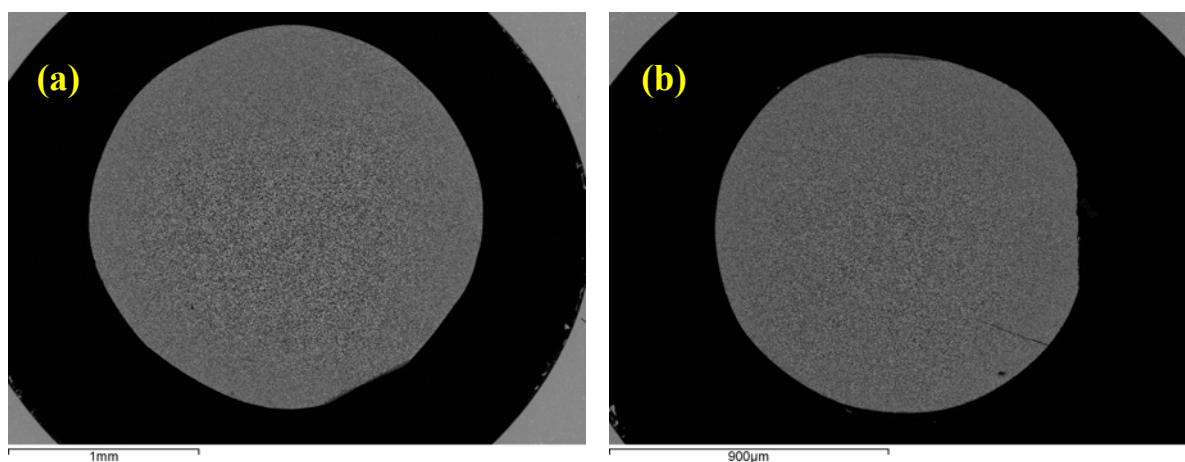


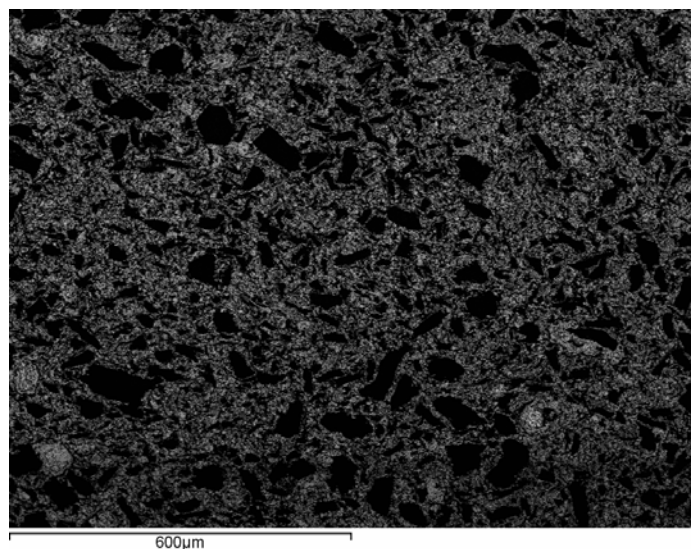
Figura 42. Composición experimental (76%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -24%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), (a) AEu25 y (b) AEu100.

La presencia de estos engrosamientos y de fases proeutécticas empeora las propiedades mecánicas del compuesto, siendo de esta manera la composición determinante para dichas propiedades. Por ello, el estudio microestructural más detallado y la determinación de las propiedades mecánicas se realizaron sobre las muestras con la última composición, más ajustada a la composición eutéctica real del sistema.

De aquí en adelante, para identificar las fibras cuya composición sea la teórica ( $75\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 25\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ ) se añadirá el número “1” precedido de un guión a la nomenclatura tomada en el apartado 1.5.2.4. para denominar las fibras y el número “2” para las que posean la composición experimental ( $76\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 24\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ ). Por ejemplo, AEu100-2 indica que la fibra ha sido crecida a la velocidad de 100 mm/h y su composición es la experimental ( $76\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 24\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ ).

### **Presencia de poros**

Tras la etapa de sinterizado, el precursor cerámico tiene todavía una elevada porosidad, tal y como muestra la *figura 43*. Para eliminar esa porosidad ha de pasar aún por la etapa de crecimiento direccional con láser. Sin embargo tras ello, pueden aparecer poros o burbujas contenidos en las ya fibras crecidas. Dichas imperfecciones fueron observadas en las muestras crecidas en aire a altas velocidades de crecimiento.



*Figura 43.* Precursor cerámico de gran porosidad.

A continuación se comparan imágenes de fibras crecidas en aire y en nitrógeno a distintas velocidades (*figura 44*).



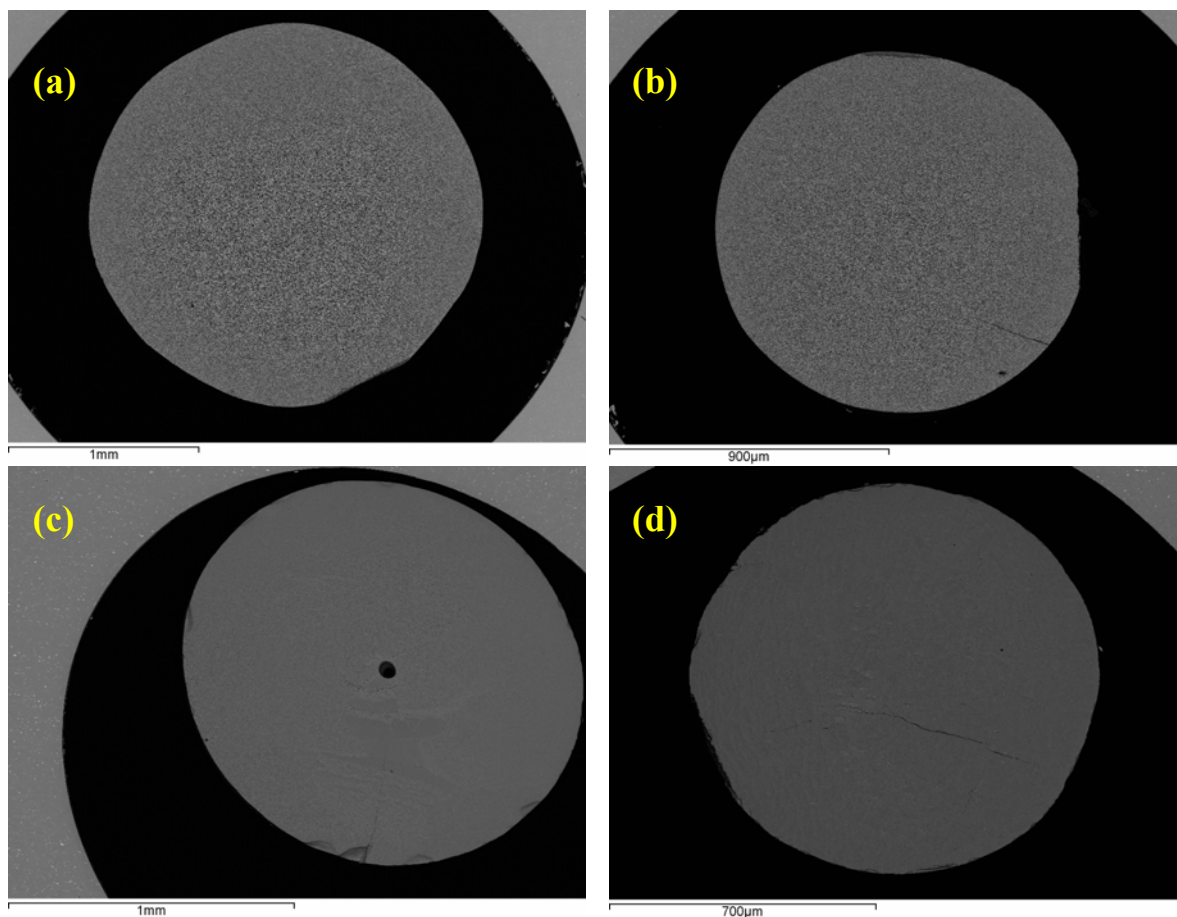


Figura 44. (a) AEu25-2 crecida en aire, (b) AEu100-2 crecida en aire, (c) AEu350-1 crecida en aire y (d) AEu750-1 crecida en nitrógeno.

Tal y como muestran las imágenes, a bajas velocidades de crecimiento en aire (AEu25-2 y AEu100-2) se observa la ausencia de poros en toda la muestra, sin embargo en la muestra AEu350-1 aparece una burbuja atrapada en su interior y, consecuentemente, a mayores velocidades la concentración y presencia de estas imperfecciones será más elevada. En cambio, se consiguió obtener una muestra de AEu750-1 libre de poros mediante la reducción del diámetro de la fibra y el uso de atmósferas no oxidantes, como el nitrógeno.

El origen de las burbujas es debido a la existencia de gas disuelto en la fase líquida, durante la solidificación, la concentración de gas aumenta en la interfase sólido/líquido y, como la solubilidad del gas en sólido es menor que en líquido, se forma una burbuja que crece y puede quedar atrapada por el sólido, constituyendo un poro en el cristal.

Por tanto, los parámetros de crecimiento como la velocidad, el diámetro del precursor o las condiciones de sinterizado tienen una amplia influencia en la formación de burbujas. El crecimiento a altas velocidades aumenta la presencia de imperfecciones en el sólido con la consecuente degradación de las propiedades mecánicas. Las bajas velocidades de crecimiento permiten la difusión del gas contenido en la interfase



líquido/sólido hacia el exterior evitando la concentración de burbujas, pero a altos rangos de crecimiento (velocidades superiores a 750 mm/h) el uso de atmósferas no oxidantes, como el vacío o el nitrógeno, reducen la formación de burbujas en el sólido, siendo así determinante en la obtención de cristales sin porosidad (Oliete y Peña, 2007).

### **Morfología de la microestructura**

La microestructura que se observa al microscopio electrónico consiste en dos fases cristalinas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{EuAlO}_3$ ) que fueron identificadas mediante rayos X. Las imágenes que se muestran a continuación fueron tomadas con electrones retrodispersados para distinguir las dos fases presentes en la microestructura.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aparece de color negro y las partes más claras corresponden a  $\text{EuAlO}_3$ .

Para fibras crecidas a 25 y 50 mm/h (AEu25-2 y AEu50-1, respectivamente) aparece una microestructura completamente homogénea en toda la fibra denominada “*Chinese Script*” como se muestra en las figuras 30 y 31.

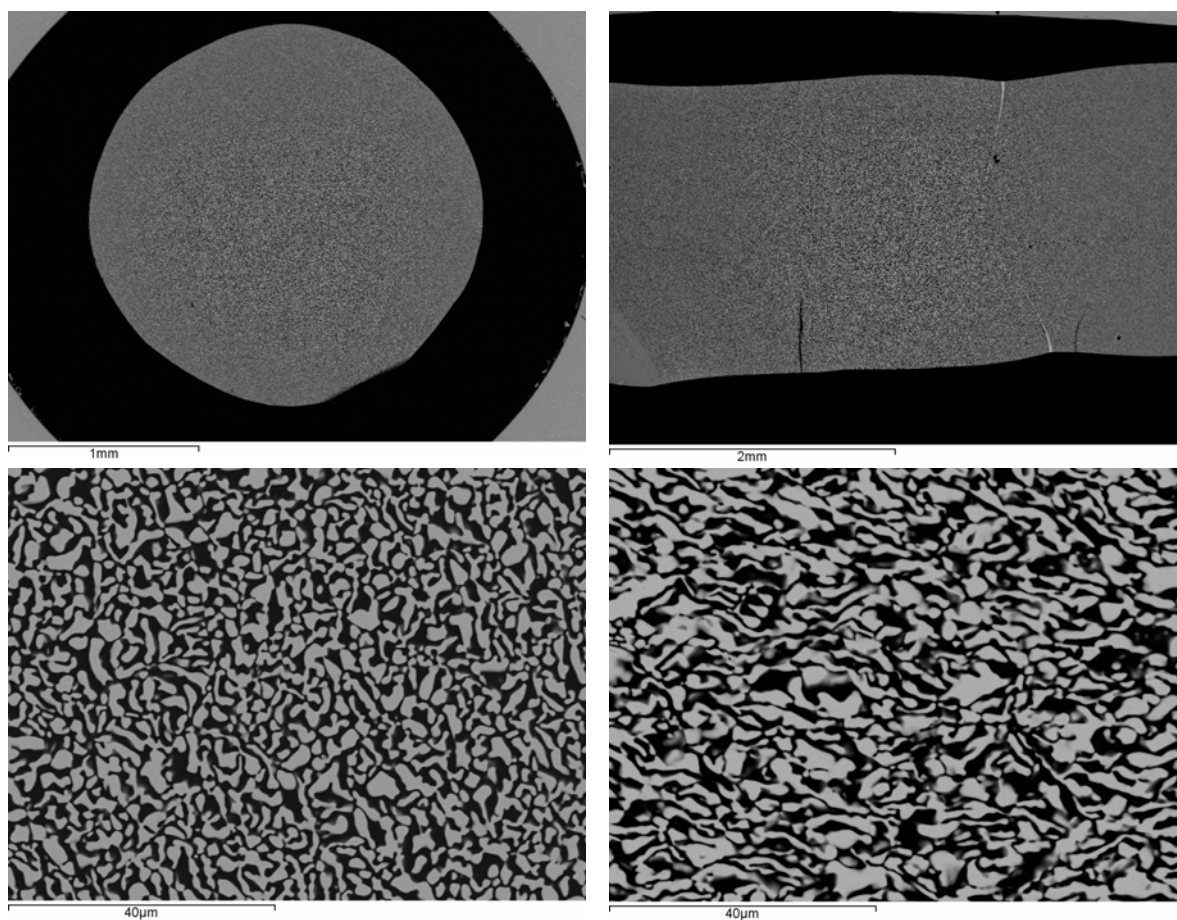


Figura 30. AEu25-2, corte transversal (columna izda.) y corte longitudinal (columna dcha.).

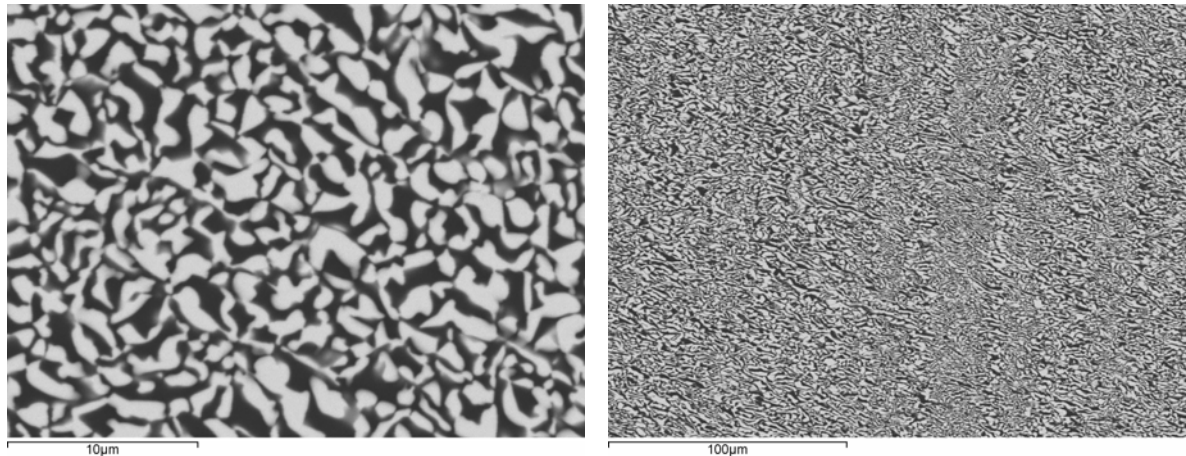
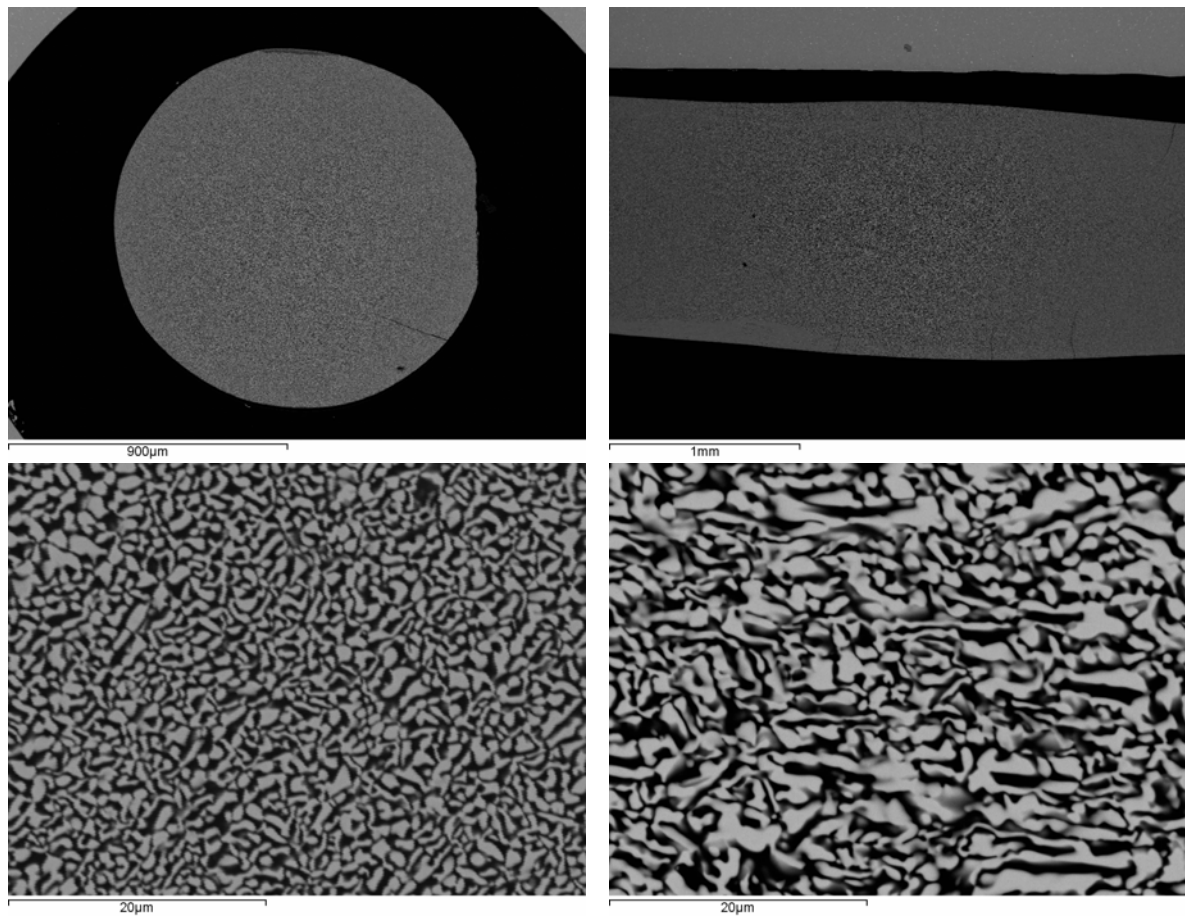


Figura 31. AEu50-1, corte transversal (izda.) y corte longitudinal (dcha.).

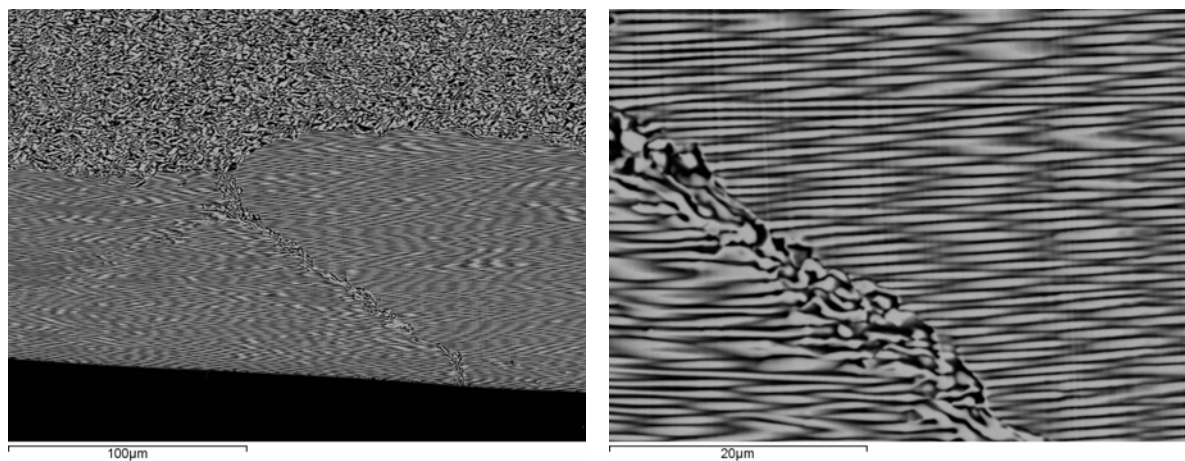
La similitud de morfologías observadas en las figuras anteriores tanto en la sección transversal como longitudinal, indican que se trata de una microestructura que tiene una configuración tridimensional interpenetrada. Además, se observa una cierta direccionalidad de las fibras en los cortes longitudinales, esto significa que las fases son más largas en la dirección del eje longitudinal de la fibra.

Al aumentar la velocidad a 100 mm/h (AEu100-2) empieza a aparecer una microestructura de tipo fibrilar en zonas periféricas que se mezcla con la *Chinese Script*, siendo esta última la dominante y más representativa en toda la fibra, tal y como se ve en las figuras 32 y 33.



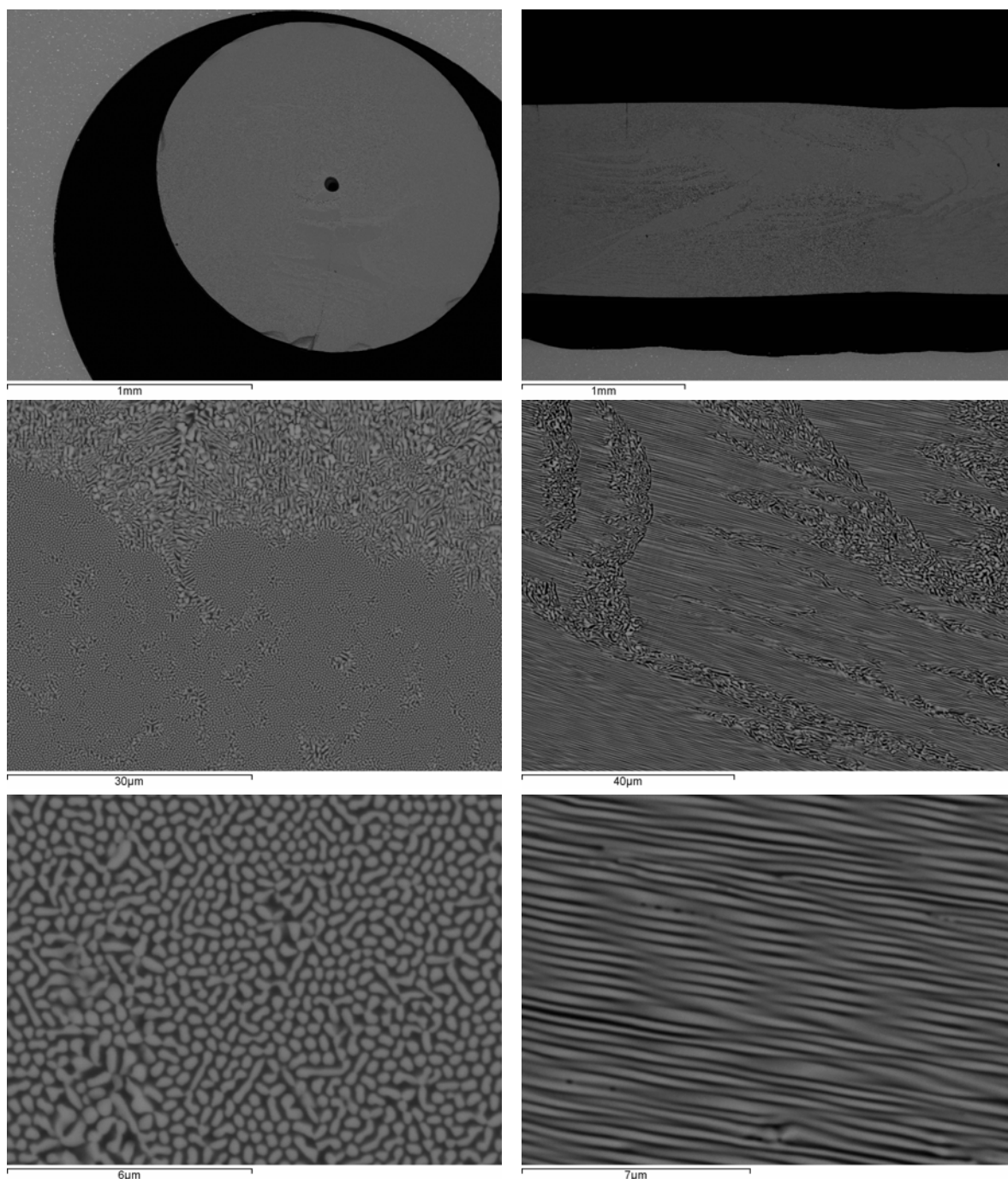
*Figura 32.* AEu100-2, corte transversal (columna izda.) y corte longitudinal (columna dcha.).

La zona periférica más clara que se aprecia en el borde inferior del corte longitudinal de la fibra corresponde a la zona fibrilar.



*Figura 33.* AEu100-2, detalle zona periférica fibrilar.

A la velocidad de crecimiento de 350 mm/h (AEu350-1), la presencia de la estructura fibrilar se hace más representativa, apareciendo una microestructura con zonas interpenetradas, zonas fibrilares y zonas en la que se mezcla *Chinese Script* con colonias de tipo fibrilar según muestran las *figuras 34 y 35*.



*Figura 34.* AEu350-1 (zona fibrilar), corte transversal (columna izda.) y corte longitudinal (columna dcha.).

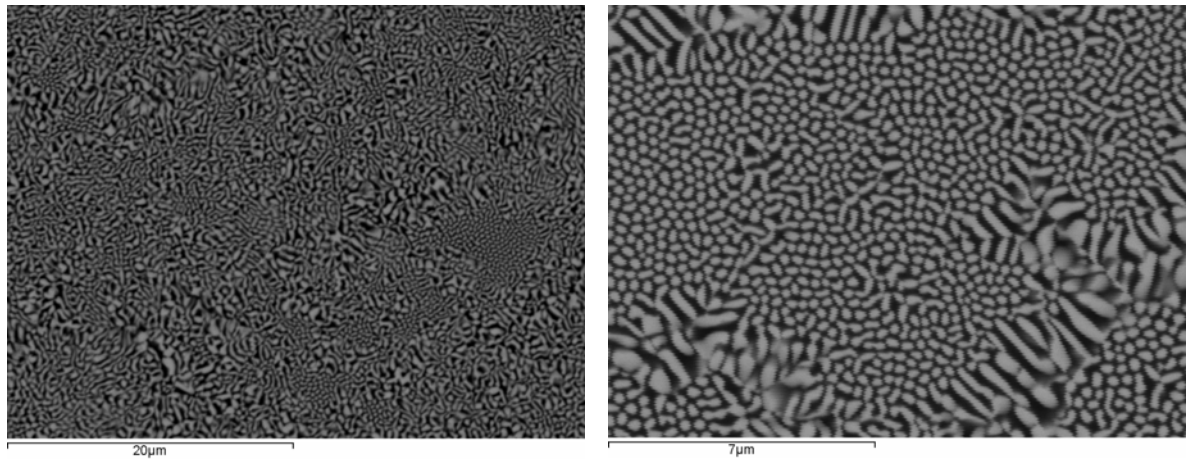


Figura 35. AEu350-1, detalle colonias fibrilares (corte transversal).

Conforme aumenta la velocidad de crecimiento, la microestructura fibrilar va ganando terreno a la *Chinese Script*, ya que para la velocidad de 750 mm/h (AEu750-1) la microestructura se muestra casi completamente de tipo fibrilar (figuras 36a y 36b).

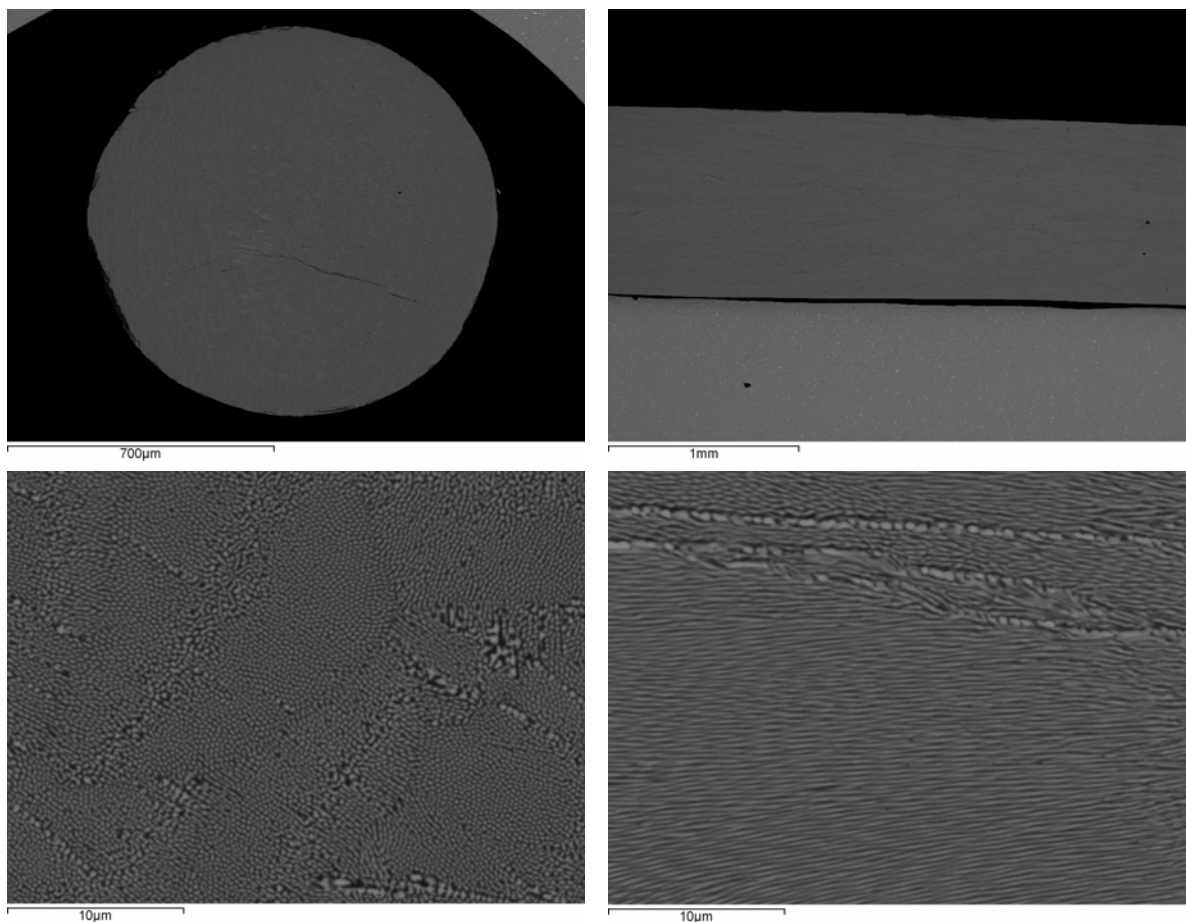


Figura 36a. AEu750-1, corte transversal (columna izda.) y corte longitudinal (columna dcha.).

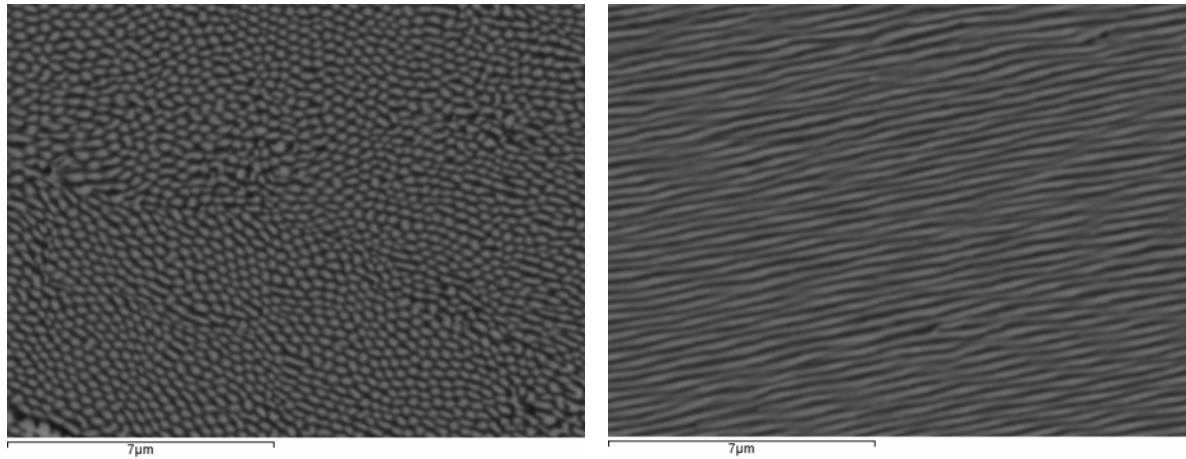


Figura 36b. AEu750-1, corte transversal (columna izda.) y corte longitudinal (columna dcha.).

Según se aprecia en las imágenes, la estructura fibrilar está formada por una matriz homogénea de alúmina que da cohesión al compuesto, en la que se encuentra embebido el ortoaluminato de europio como material de refuerzo en forma de fibras, que proporciona las propiedades mecánicas y modifica las propiedades de la matriz.

Como se ha demostrado, la microestructura no es uniforme en todo el sistema, para bajas velocidades de crecimiento solo se muestra la microestructura *Chinese Script*, pero según aumenta la velocidad aparecen colonias fibrilares que se entremezclan con la anterior, hasta velocidades altas donde la microestructura fibrilar se hace homogénea en toda la fibra. Para unas mejores propiedades mecánicas es necesaria una microestructura uniforme.

### **Tamaño de las fases**

A continuación se comparan imágenes de secciones transversales con los mismos aumentos para distintas velocidades de crecimiento (*figura 37*), con el objetivo de comparar como afecta este factor a la microestructura de las muestras.



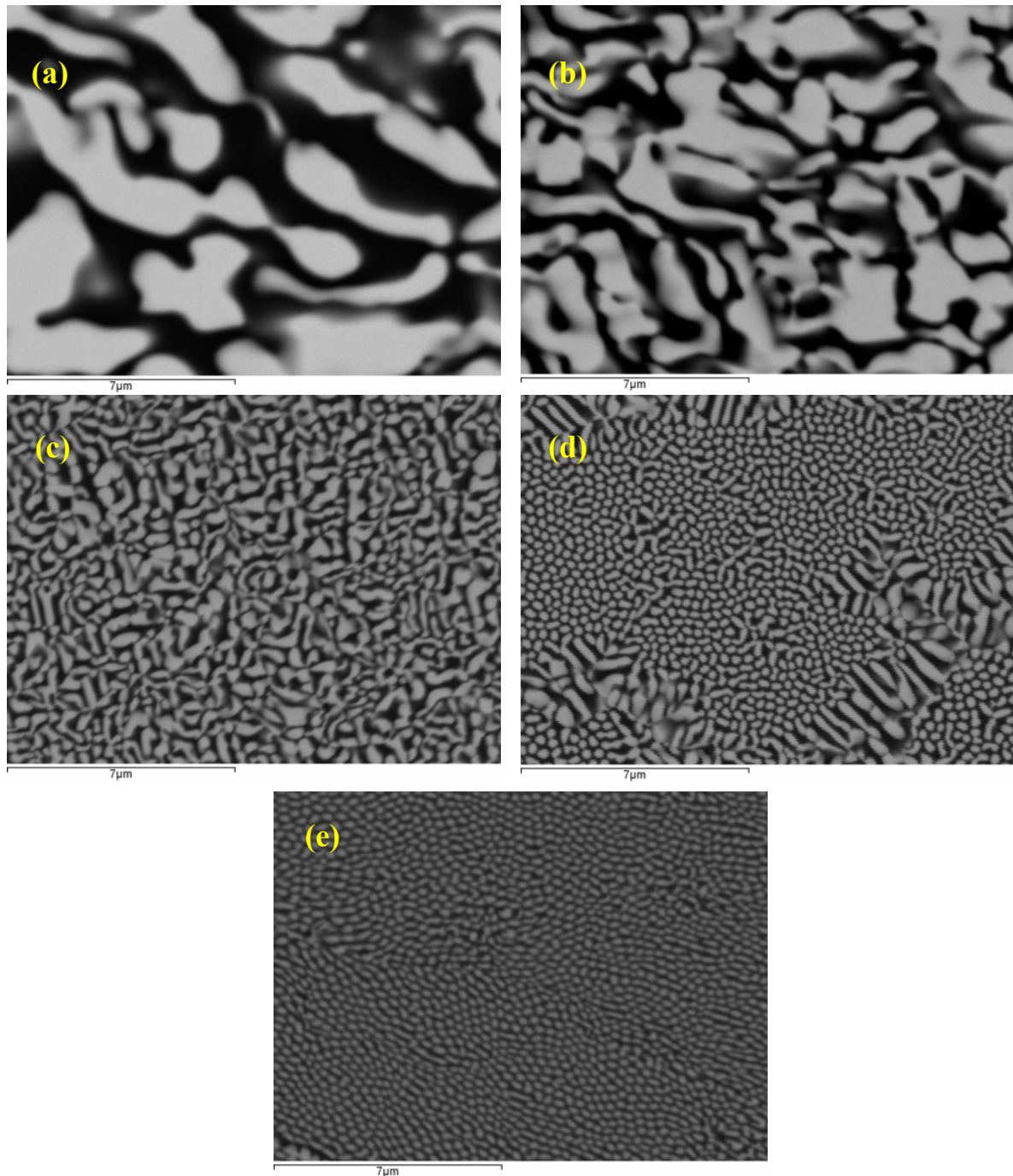
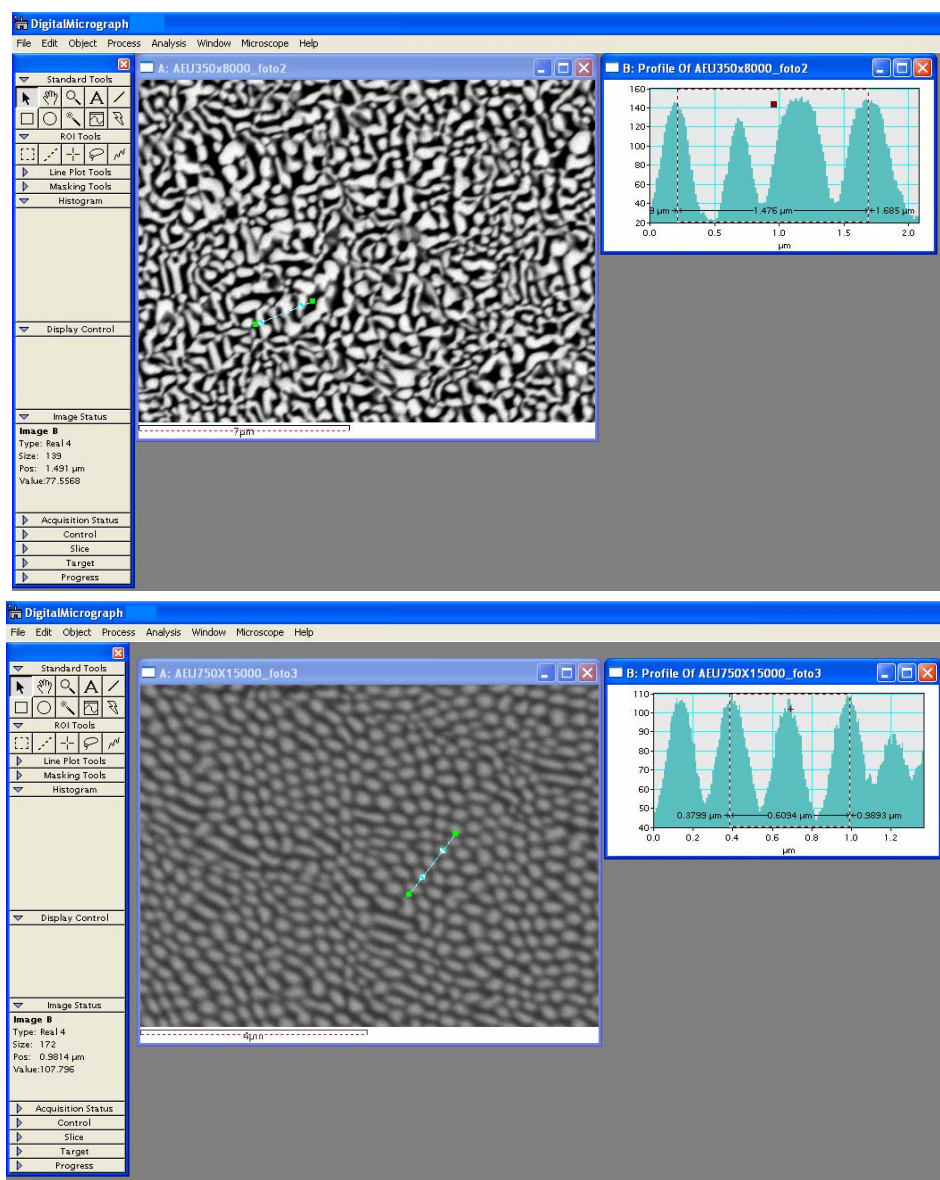


Figura 37. Sección transversal de fibras crecidas a distintas velocidades, (a) AEu25-2, (b) AEu100-2, (c) AEu350-1 interpenetrada, (d) AEu350-1 fibrilar, (e) AEu750-1.

Se observa una microestructura más fina para rangos de crecimiento más elevados.

En todas la muestras transversales se ha medido el espaciado interfásico o distancia interlaminar ( $\lambda$ ), que se define como la distancia que hay desde el centro de una fase hasta el centro de otra fase igual más próxima a ella, es decir, desde el centro de una fase blanca ( $\text{EuAlO}_3$ ) hasta el centro de otra fase blanca pasando por una fase

negra ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para medirla se ha utilizado un software llamado *Digital Micrograph* que permite, a partir de las imágenes obtenidas del microscopio electrónico, obtener un histograma de los niveles de grises de las zonas donde se ha trazado una línea de intersección entre varias fases, tal y como muestra la *figura 38*.



*Figura 38. Captura de pantalla de Digital Micrograph.*

La distancia interlaminar ( $\lambda$ ), para una muestra, se ha obtenido a partir de la medición de la distancia de siete líneas intersectorias en distintas partes de la imagen y realizando el promedio de todas ellas. Los resultados se muestran en la *tabla 1*.



Velocidad (mm/h)	Tipo de microestructura	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )
25	Interpenetrada	1,83
50	Interpenetrada	1,25
100	Interpenetrada	0,93
350	Interpenetrada	0,45
	Fibrilar	0,34
750	Fibrilar	0,31

Tabla 1. Distancias interlaminares en función de la velocidad de crecimiento y la microestructura.

El espaciado interfásico medio, que disminuye conforme aumenta la velocidad de crecimiento, se calculó para comprobar si se cumplía la Ley Hunt–Jackson (1966) que dice que dicho espaciado multiplicado por la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de crecimiento es igual a una constante ( $\lambda v^{-1/2} = C$ ). La dependencia lineal de ambas magnitudes se muestra en el gráfico 1.

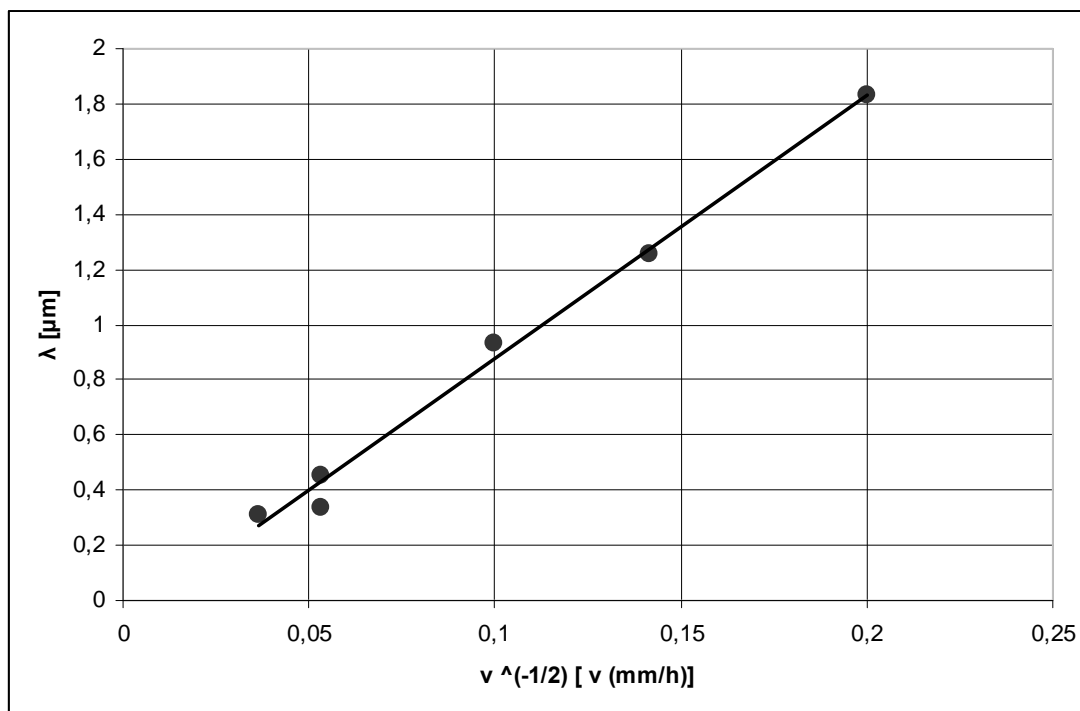


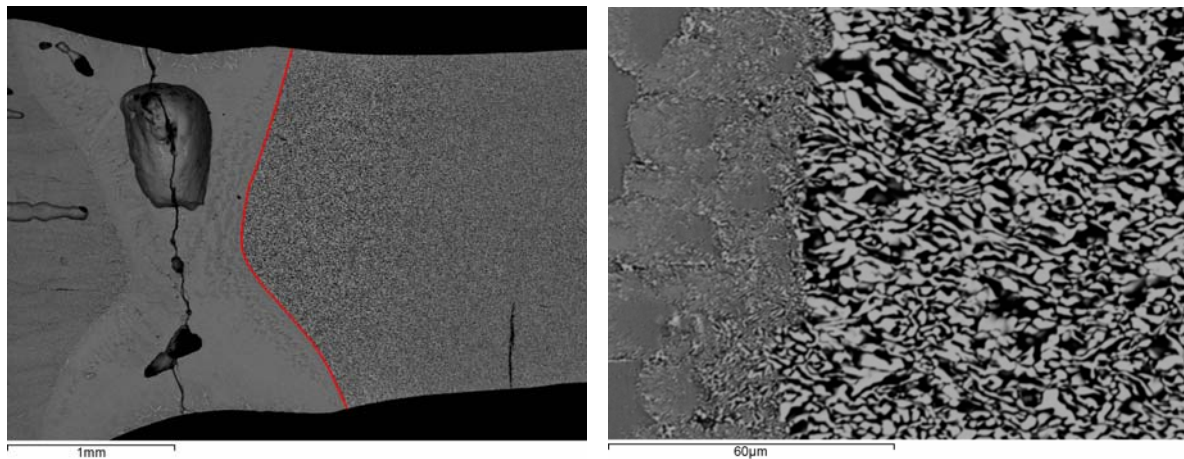
Gráfico 1. Representación  $\lambda - v^{-1/2}$ . (●) Puntos experimentales. (—) Ajuste lineal.

El valor estimado de la constante  $C$  es de  $4,8 \mu\text{m}^{3/2} \text{s}^{-1/2}$ . Este valor es inferior al obtenido para fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$  cuya constante  $C$  es  $10,5 \mu\text{m}^{3/2} \text{s}^{-1/2}$  (Oliete y Peña, 2007) y para el eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  que tiene un valor de  $C$  de  $11,6 \mu\text{m}^{3/2} \text{s}^{-1/2}$  (Mesa et al., 2010). El menor valor de  $C$  indica que se pueden obtener microestructuras más finas para una determinada velocidad de crecimiento.

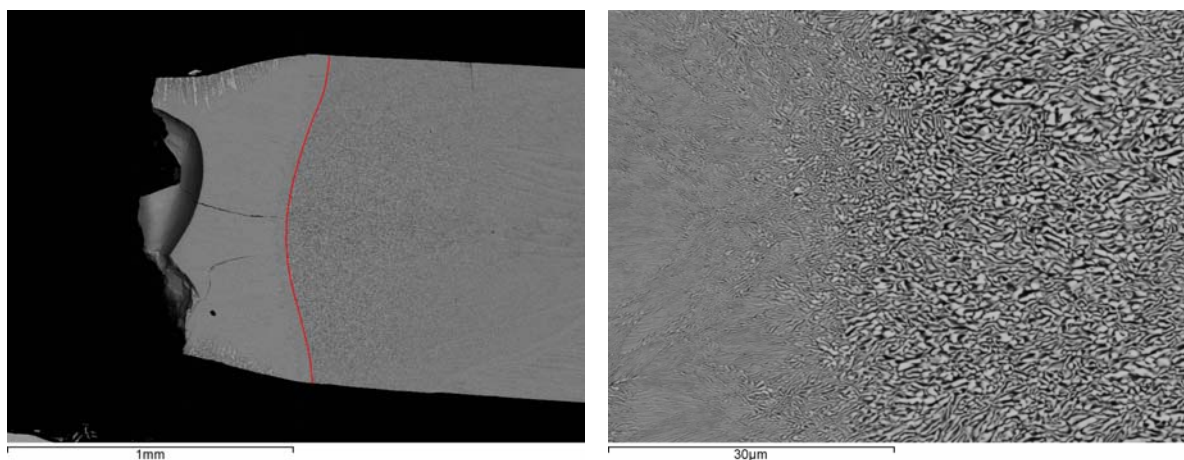
### **Frentes de solidificación**

El frente de solidificación es la zona que separa la parte ya solidificada de la fibra y la zona fundida donde incide el láser. Para su estudio se realizaron congelamientos durante la etapa de crecimiento direccional con el láser. El congelamiento consiste en apagar el láser y detener el movimiento del mecanismo dentro de la cámara de crecimiento durante el mismo, con el objetivo de observar posteriormente como queda la zona fundida en esas condiciones de enfriamiento y compararla con la zona contigua que ha sido crecida correctamente.

En las *figuras 45 y 46* se muestra la forma del frente de solidificación para muestras crecidas en aire a 25 y 350 mm/h, así como el detalle de la formación de la microestructura tipo interpenetrada que se detiene debido al congelamiento.



*Figura 45.* Frente de solidificación de AEu25-2 y detalle de la línea de formación de la microestructura.



*Figura 46.* Frente de solidificación de AEu350-1 y detalle de la línea de formación de la microestructura.

La velocidad de crecimiento y la emisividad tienen una fuerte influencia sobre la forma del frente de solidificación (Young and Chait, 1989). La emisividad es la proporción de radiación térmica emitida por una superficie u objeto debida a una diferencia de temperatura determinada, por tanto cuanto mayor sea la potencia del láser mayor será la emisividad de la muestra. Para poca emisividad, la transferencia de calor hace que el frente de solidificación tome una forma convexa hacia la zona fundida. Por el otro lado, para el caso de una alta emisividad, la mayor transferencia de calor en la zona fundida da lugar a una zona fundida más larga (figura 47).

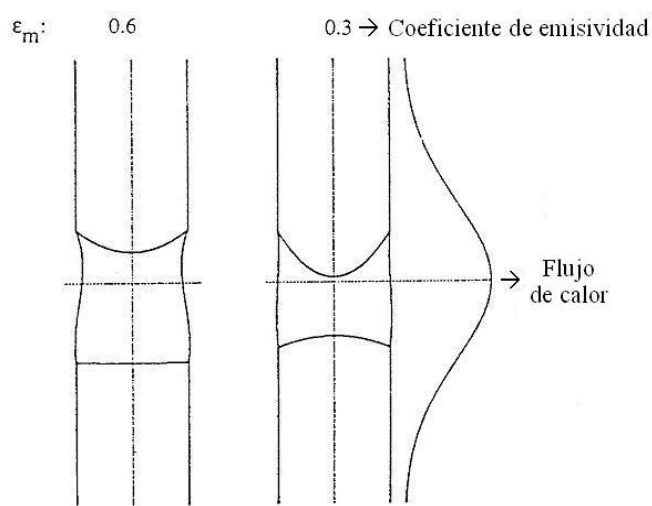


Figura 47. Efectos de la variación de la emisividad en el frente de solidificación.

En cuanto a la velocidad de crecimiento, solamente se obtiene una zona fundida que es simétrica respecto al eje central cuando la velocidad es cero, pero a medida que esta aumenta se observa un frente de solidificación más plano, y para velocidades suficientemente altas la zona fundida podría no ser estable (figura 48).

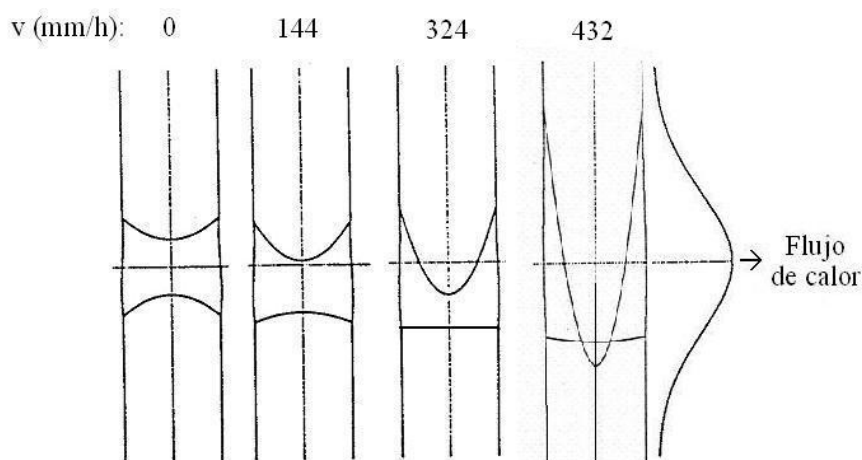


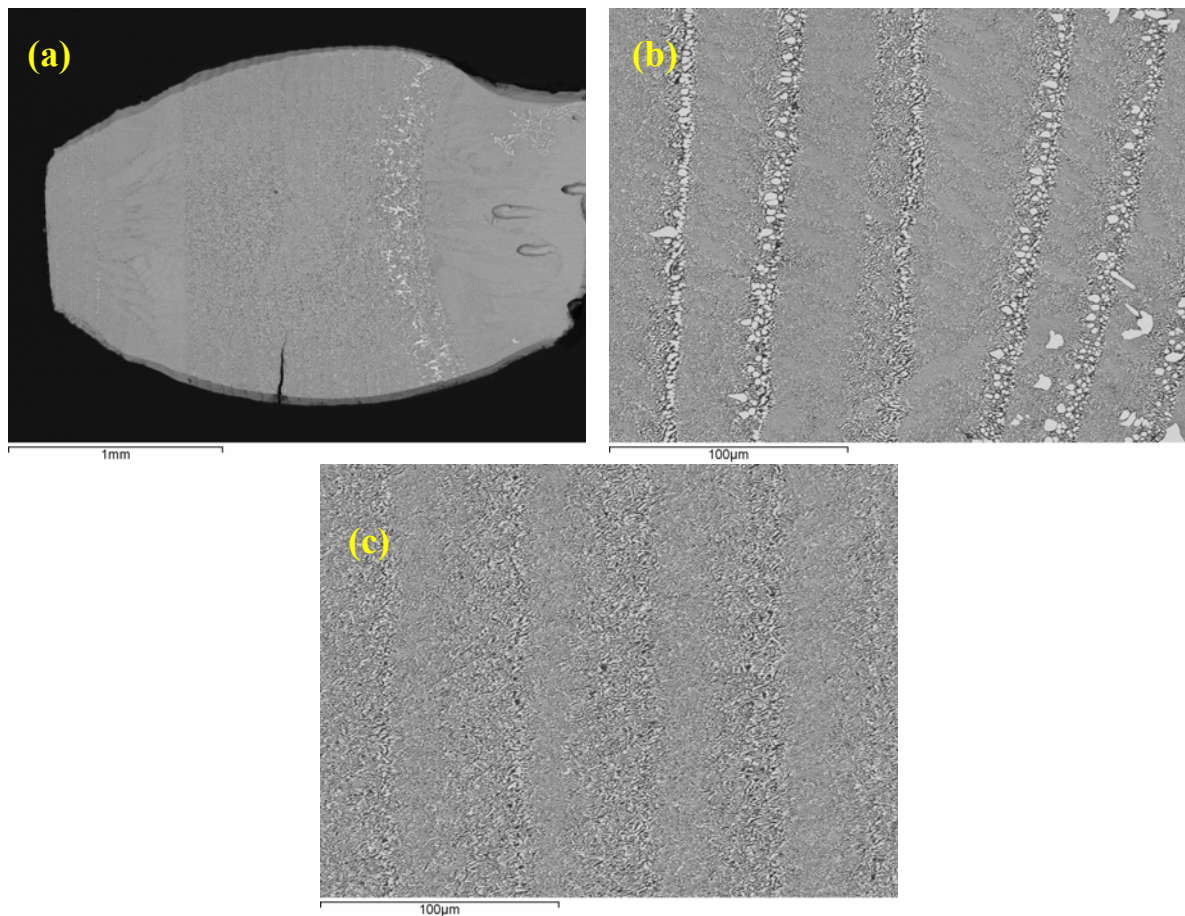
Figura 48. Efectos de la variación de la velocidad en el frente de solidificación.

Tal y como muestra la comparación de las *figuras 45 y 46*, el frente de solidificación obtenido para la velocidad de 350 mm/h es más plano que el observado para la velocidad de 25 mm/h, por tanto queda demostrado cómo se aplanan el frente de solidificación conforme aumenta la velocidad de crecimiento.

### **Fibra AEu200 con contrarrotación de 50 RPM**

La contrarrotación se utiliza durante los estiramientos previos al crecimiento de las muestras para conseguir el completo fundido de toda la sección, tal y como se comentó en apartados anteriores. Durante un proceso se creció un tramo de fibra a la velocidad de 200 mm/h y una contrarrotación de 50 RPM para observar el efecto de la rotación en la microestructura.

Los resultados muestran unas bandas de rotación perpendiculares al eje longitudinal, como se aprecia en la *figura 49*.



*Figura 49.* Bandas de rotación, (a) vista general, (b) detalle periferia y (c) detalle centro.

Las bandas de rotación están formadas por engrosamientos de fases (*figura 49.c*) y por la presencia de la fase proeutéctica (*figura 49.b*) que se menciona en apartados anteriores.

#### 1.5.3.2.2.- CONCLUSIONES GENERALES

Como conclusión se tiene que el tipo de microestructura está fuertemente influenciada por la composición química y la velocidad de crecimiento.

El estudio del crecimiento de estos compuestos muestra que las destacadas propiedades mecánicas a bajas o altas temperaturas son el resultado de la combinación de diferentes factores. Primeramente, la composición eutéctica proporciona una muy buena estabilidad térmica y química de la microestructura a temperaturas próximas a la de fusión, la morfología anisótropa que muestra la microestructura, debido a la cierta direccionalidad que presenta a lo largo del eje de crecimiento, confiere un buen comportamiento mecánico a flexión y la ausencia de fases intermedias en la interfase da lugar a una fuerte cohesión entre los componentes.

Las excelentes propiedades mecánicas son el resultado de una microestructura fina, uniforme y sin la presencia de poros. Como se ha visto en apartados anteriores, el afinamiento de la microestructura se consigue controlando la velocidad de crecimiento de las fibras, de manera que a mayor velocidad la microestructura que se obtiene es más fina. Por otro lado, para conseguir muestras libres de poros es necesario un crecimiento a bajas velocidades o controlar el diámetro de las fibras y la atmósfera de crecimiento (atmósferas no oxidantes, como nitrógeno o vacío) para altas velocidades de crecimiento.

En principio, la muestra crecida a 750 mm/h tiene la microestructura más fina y fibrilar, pudiendo ser una buena candidata, con el inconveniente de la presencia de algunos engrosamientos que aparecen en las micrografías. La muestra de 350 mm/h posee una microestructura menos homogénea, debido a la mezcla de interpenetrada y fibrilar, que puede ocasionar problemas en su respuesta mecánica. Y en las fibras crecidas a 100 mm/h la microestructura también tiene gran homogeneidad, pero un tamaño de fase mayor que la de 750 mm/h, por lo que puede dar como resultado un peor comportamiento mecánico.

### **1.5.4.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS FIBRAS**

En este apartado se van a estudiar las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas, concretamente una propiedad fundamental en la caracterización de materiales cerámicos, que es la resistencia a la flexión.

#### ***1.5.4.1.- Resistencia a la flexión.***

La resistencia a la flexión se define como el esfuerzo máximo de la fibra desarrollado en una probeta justo antes de que se agriete o se rompa en un ensayo de flexión. Dicho ensayo se va a llevar a cabo mediante un ensayo a flexión a tres puntos utilizando una máquina marca INSTRON modelo 5565 controlada por ordenador (figuras 50 y 51).



*Figura 50. Máquina del ensayo de flexión.*





Figura 51. Detalle de los tres puntos.

El ensayo de flexión a tres puntos consiste en colocar una probeta sobre dos puntos, que sirven como apoyo, y un tercer punto que actúa en el centro de la probeta como una carga puntual que desciende gradualmente a razón de  $30 \mu\text{m/min}$ , hasta que se produce la rotura de la probeta en estudio, tal y como muestra el esquema de la figura 52.

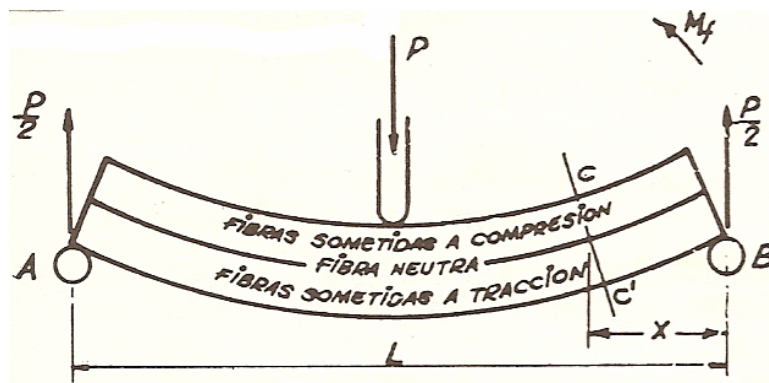


Figura 52. Esquema del ensayo de flexión a tres puntos.

Al mismo tiempo el ordenador medirá la carga que va aplicando progresivamente a dicha probeta en función del desplazamiento vertical que se origina, hasta que se produzca la fractura de la misma y presentará un gráfico como el que se muestra en la figura 53, que indica la carga máxima que se ha aplicado antes de la rotura de la probeta.

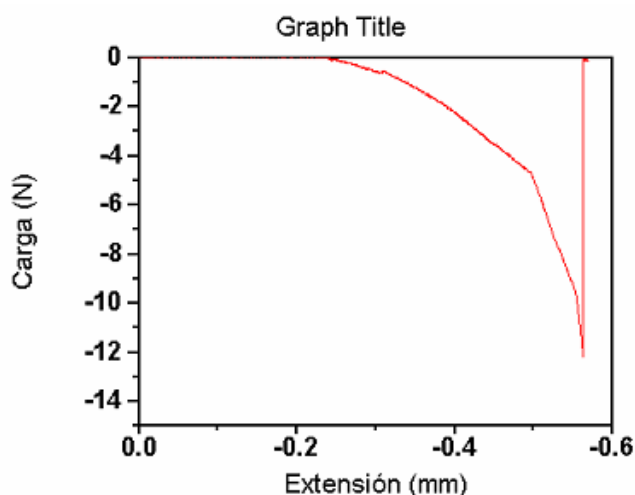


Figura 53. Gráfico donde se muestra la fuerza máxima aplicada.

Tras ello se toma nota de la fuerza máxima aplicada, el diámetro de la fibra en el punto de rotura (generalmente bajo la carga descendente) y se despeja la tensión máxima que ha soportado la probeta (de sección circular) de la siguiente ecuación (1), obtenida de la teoría de resistencia de materiales.

$$\sigma_x = 8 \frac{PL}{\pi d^3} \quad (1)$$

Siendo:  $\sigma_x$ , tensión máxima soportada por la probeta o resistencia a la flexión.

P, carga máxima aplicada.

L, distancia entre los apoyos.

d, diámetro del punto de rotura.

#### 1.5.4.1.1.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para el ensayo, realizado a temperatura ambiente, se utilizan como probetas las fibras cerámicas eutécticas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{EuAlO}_3$  de sección circular que fueron crecidas por el método de zona flotante asistido por láser de  $\text{CO}_2$ . Se crecieron fibras lo suficientemente largas para poder realizar varios ensayos sobre ellas. Los parámetros de crecimiento de las fibras sobre las que se llevó a cabo dicho ensayo son los que se indican en la *tabla 2*.



	Composición	Velocidad de crecimiento	Atmósfera
<b>Fibra 1</b>	Teórica: 75% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 25% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	350 mm/h	Aire
<b>Fibra 2</b>	Experim.: 76% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 24% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	100 mm/h	Aire
<b>Fibra 3</b>	Experim.: 76% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 24% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	100 mm/h	Nitrógeno
<b>Fibra 4</b>	Experim.: 76% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 24% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	750 mm/h	Nitrógeno

Tabla 2. Parámetros de crecimiento de las fibras eutécticas.

A continuación se muestran imágenes tomadas durante los ensayos (*figura 54*).

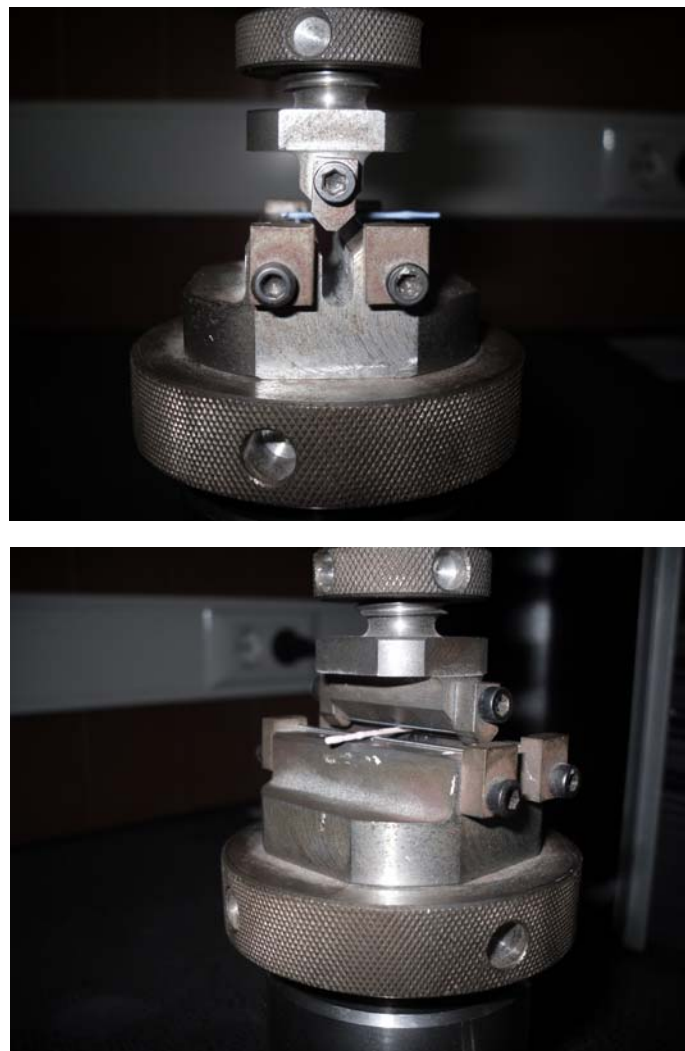


Figura 54. Imágenes del ensayo de flexión.

Tras los ensayos se obtuvieron los datos que se indican en la *tabla 3*, despejando la tensión máxima de la expresión (1), donde la distancia entre apoyos (L) es de 10 mm.

Fibra	Ensayo	Carga máxima (P)	Diámetro (d)	Resistencia a la flexión ( $\sigma_x$ )
1	1	12,5 N	0,95 mm	557,26 MPa
2	1	26,948 N	0,955 mm	787,869 MPa
	2	39,569 N	0,96 mm	1138,903 MPa
	3	29,371 N	0,92 mm	960,502 MPa
3	1	36,403 N	0,985 mm	969,99 MPa
	2	28,838 N	0,885 mm	1059,456 MPa
4	1	33,433 N	1,1 mm	639,65 MPa
	2	55,248 N	1,055 mm	1198,129 MPa

Tabla 3. Datos y resultados obtenidos del ensayo de flexión.

El gráfico 2 muestra la resistencia a la flexión frente a la velocidad de crecimiento de las muestras.

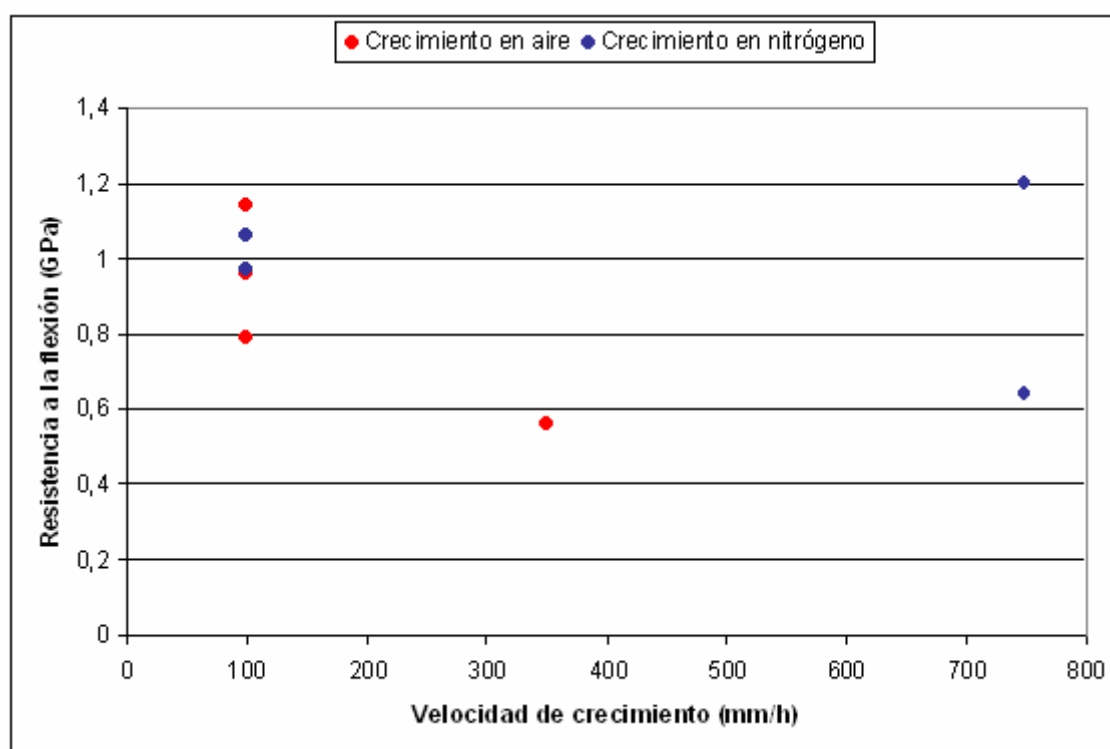


Gráfico 2. Valores de la resistencia a la flexión frente a la velocidad de crecimiento.

En primer lugar, la fibra 1 (crecimiento en aire a 350 mm/h y composición teórica) muestra un valor muy bajo de resistencia a la flexión, esto es debido a la presencia de engrosamientos de fase debido a la composición utilizada y que la microestructura, a pesar de ser fina, no es uniforme ya que presenta colonias de tipo fibrilar mezclada con la de tipo interpenetrada (véase apartado 1.5.3.2.1.)

Para las fibras 2 y 3, ambas crecidas a 100 mm/h y composición experimental, pero en atmósferas diferentes (aire y nitrógeno, respectivamente) se obtienen valores similares de resistencia a la flexión.

En cuanto a la fibra 4 (crecimiento en nitrógeno a 750 mm/h y composición experimental) no se obtienen los altos valores esperados, en comparación con los demás. En principio, para tamaños de fase más finos, la resistencia a la flexión aumenta debido a la disminución del tamaño de defecto en la cerámica, que es lo que controla principalmente la resistencia en las mismas. Para esta velocidad de crecimiento se mostró, en el apartado de observación de las muestras, que la microestructura es completamente fibrilar y muy fina, por lo que debería mostrar valores mucho más altos de resistencia. Esto puede ser debido a la presencia de algunos engrosamientos que dan lugar a defectos mayores.

En presencia de los resultados obtenidos, la elección más adecuada corresponde a las fibras crecidas a 100 mm/h en aire, ya que los valores de resistencia a la flexión obtenidos son muy elevados y el aumento de la velocidad de crecimiento no garantiza que dichos valores vayan a aumentar, pero sí que aparecerán inclusiones gaseosas que obligarían a llevar a cabo los crecimientos en atmósferas no oxidantes para evitarlas, haciendo más largo y complicado el procesado de las fibras.

## 1.6.- Resumen y conclusiones.

A lo largo del desarrollo de este proyecto se han procesado y analizado fibras cerámicas eutécticas del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ . El procesamiento parte de polvos comerciales que se pesan y mezclan en la composición eutéctica, para ser prensados y sinterizados formando barritas cilíndricas. Tras ello, se lleva a cabo el crecimiento por el método de zona flotante asistido por láser a distintas velocidades de crecimiento, que van desde 25 a 750 mm/h, en distintas atmósferas, obteniendo como resultado fibras cilíndricas con el objetivo de analizar sus características microestructurales y sus propiedades mecánicas. Con esas fibras se preparan portamuestras para ser observados al microscopio electrónico y otras son sometidas a ensayos de flexión.

Todo este proceso va encaminado a conocer como varían esas propiedades y características en función de los parámetros de procesamiento, cuya meta es obtener un material con un excelente comportamiento microestructural y mecánico.

Las conclusiones que se obtienen de este trabajo son que las propiedades mecánicas dependen fuertemente de la microestructura y que esta puede ser controlada con el método y los parámetros de procesamiento. Para obtener fibras con unas buenas propiedades es necesaria una microestructura completamente homogénea, fina y libre de imperfecciones que puedan actuar como concentración de tensiones, degradando el comportamiento mecánico. Una microestructura homogénea solo es posible a bajas velocidades de crecimiento ( $< 100$  mm/h), dependiendo el tamaño de las fases presentes de esa velocidad. A mayor velocidad, menor es el tamaño de las fases de la microestructura y mejor será el comportamiento mecánico. Además para conseguir una microestructura libre de imperfecciones es fundamental asegurarse de que se está utilizando la composición correcta, evitando así la presencia de engrosamientos y/o fases proeutécticas, y realizar los crecimientos a bajas velocidades o controlar la atmósfera de crecimiento para evitar que pueda quedar gas atrapado en su interior al solidificar.

En último lugar, tras llevar a cabo los ensayos de flexión para conocer el comportamiento del material, éstos corroboraron que las propiedades mecánicas dependen fuertemente de la microestructura. Se comprobó que la resistencia a la flexión mejora con el progresivo afinamiento de la microestructura y con la homogeneidad de la misma.

## **CAPÍTULO 2: BIBLIOGRAFÍA, REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS**

### **2.1.- Bibliografía y referencias.**

- J. Martín Sanjosé, M. A. Madre Sediles y J. M. Franco Gimeno.  
“Ingeniería de materiales para industria y construcción”  
Mira Editores, 2004
- Ping Wu and Arthur D. Pelton.  
“Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems”  
Journal of Alloys and Compounds, 179 (1992) 259-287
- A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J. H. Lee, S. D. Durbin, B. M. Epelbaum, D. H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku.  
“Phase identification of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$  (RE = Sm – Lu, Y) eutectics”  
Journal of Crystal Growth 218 (2000) 67-73
- L. Mazerolles, L. Perriere, S. Lartigue-Korinek, N. Piquet, M. Parlier.  
“Microstructures, crystallography of interfaces, and creep behavior of melt-growth composites”  
Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 2301-2308
- P. B. Oliete, J. I. Peña.  
“Study of the gas inclusions in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  eutectic fibers grown by laser floating zone”  
Journal of Crystal Growth 304 (2007) 514-519
- G. W. Young and A. Chait.  
“Steady-state thermal-solutal diffusion in a float zone”  
Journal of Crystal Growth 96 (1989) 65-95
- R. Saéz, C. Cascales, P. Porcher, P. Maestro.  
“Tierras raras: Materiales avanzados”  
Real sociedad española de química (2000) 11-26
- A. Briz, M. Fuente, L. Bautista, L. Aubouy, A. Paz, O. García, M. Varga, M. Tzvetkova, J. Parra.  
“Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones”  
Anuario de química (2006) 102 (4) 40-45

- M. C. Mesa, P. B. Oliete, V. M. Orera, J. Y. Pastor, A. Martín, J. LLorca.  
“Microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic rods grown by the laser-heated floating zone method”  
Journal of the European Ceramic Society (2010),  
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.004
- M. C. Mesa.  
“Procesado por fusión zonal con láser y caracterización de fibras eutécticas del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ”  
Memoria de la tesis doctoral.
- P. B. Oliete et al.  
Advanced Materials 19 (2007) 2313
- A. Salazar, J. Y. Pastor, J. LLorca, J. I. Peña, I. de Francisco, P. B. Oliete.  
“Propiedades mecánicas de cerámicos eutécticos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  procesados por solidificación direccional”  
Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 44(4) (2005) 193-198

## 2.2.- Agradecimientos.

Quiero expresar mi agradecimiento al ICMA (Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón), CSIC/Universidad de Zaragoza, Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, por permitir llevar a cabo este proyecto en sus instalaciones. Y en especial, a Patricia Oliete y a Cristina Mesa, directoras de este proyecto, por su atención, ayuda y colaboración.